Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-Falls, N. Y. — Dr. H. Alexander, Chemiker, Berlin. — Dr. P. Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Berlin-Wilmersdorf. — Dr. E. Busch, Elektrochemiker, Prag. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls New York. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — G. Gin, Elektrometallurg, Paris. — Dr. S. Grünauer, Chemiker, Wien. — Dr. Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. J. Hanauer, Ingenieur, Frankfurt a. M. — Dr. G. Hausdorff, vereideter Chemiker, Essen. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Staatsrat A. Krakau, Professor am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. Ing. O. v. Miller, Kgl. Baurat, München. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — Reg.-Rat A. Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Dozent an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dr. P. Rehländer, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — A. J. Rossi, Elektrometallurg, New York. — Dr. Ing. M. Schlötter, Chemiker, Bernburg. — E. Stassano, Elektrometallurg, Rom. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl. Hütteningenieur der Siemens & Halske A.-G., Berlin. — Dr. J. Zellner, Professor an der Staatsgewerbeschule, Bielitz.

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

XXIV. Band.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1906.

Die elektrochemischen
Deutschen Reichspatente.

Auszüge aus den Patentschriften

gesammelt, geordnet und mit Hinweisen versehen

von

Dr. P. Ferchland,
Elektrochemiker u. Patentanwalt in Berlin.

Dr. P. Rehländer,
Elektrochemiker in Charlottenburg.

Mit 124 Figuren im Text.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1906.

Vorwort.

Über den Wert unserer Patentschriften-Literatur ist soviel geschrieben und diskutiert worden, daß das Urteil darüber wohl als feststehend angesehen werden kann. Wenn auch die zur Patentierung angemeldeten Erfindungen häufig oder sogar regelmäßig unfertig sein mögen und die Angaben in den Beschreibungen oft auf flüchtigen und manchmal auf falschen Beobachtungen beruhen, so ist doch in diesen Beschreibungen eine solche Fülle von Ideen niedergelegt, daß es kaum ein technisches Problem geben wird, dessen Lösung nicht in irgend einer Richtung durch das Studium älterer Patentschriften aus demselben Gebiete gefördert werden könnte.

Leider bilden die Patentschriften so ziemlich die unübersichtlichste Literatur, die sich denken läßt. Seit Erlaß des ersten deutschen Patentgesetzes (1877) sind etwa 173000 Patente erteilt worden, die sich in buntester Reihe folgen. Das ganze Gebiet ist zurzeit in 89 Klassen eingeteilt, die wieder in zahlreiche Unterklassen zerfallen. Für die Elektrochemie kommen im wesentlichen folgende Klassen und Unterklassen in Betracht:

Klasse 12. Chemische Verfahren und Apparate, soweit sie nicht in besonderen Klassen aufgeführt sind.
- h) Allgemeine elektrochemische Verfahren und Apparate.
- i) Metalloide und ihre Verbindungen, außer den unter k) genannten.
- k) Ammoniak, Cyan und ihre Verbindungen.
- l) Verbindungen der Alkalimetalle.
- m) Verbindungen der Erdalkali- und Erdmetalle.
- n) Verbindungen der Schwermetalle.
- o) p) q) Organische Verbindungen.

Klasse 21. Elektrotechnik.
- h) Elektrische Heiz- usw. Verfahren und -Vorrichtungen.

Klasse 18. Eisenerzeugung.
- a) Erzverarbeitung.
- b) Roheisenverarbeitung.

Klasse 22. Farben, Firnisse usw.
Klasse 40. Hüttenwesen, Legierungen.
c) Elektrometallurgie.
Klasse 75. Chemische Großindustrie (nur bis zum Jahre 1900, jetzt mit Klasse 12 vereinigt).

Die Patentschriften sind einzeln zu haben; die älteren sind allerdings manchmal vergriffen. Außerdem wurden bis zum Jahre 1904 einschließlich illustrierte Auszüge, von da ab nur die Ansprüche mit Abbildungen veröffentlicht. Diese erscheinen wöchentlich einmal, sind also in fast 1500 Nummern oder auf etwa 30000 Seiten zerstreut. Die beste Übersicht gewährt noch das jährlich erscheinende Verzeichnis der in jedem Jahre erteilten Patente, in dem die Titel und Inhaber, nach Klassen und Unterklassen geordnet, aufgeführt werden. Da aber die Titel nur im allgemeinen die Kategorie, niemals die patentierte Neuerung angeben, so ist die Orientierung mit Hilfe dieser Verzeichnisse äußerst mühsam, abgesehen davon, daß die Verzeichnisse nun auch auf einige 30 Bände angewachsen sind. Erst in letzter Zeit hat das Patentamt einen Versuch gemacht, das Riesenmaterial übersichtlich zu ordnen, indem es das ganze Gebiet in 7950 Gruppen geteilt und ein Exemplar der so geordneten Patentschriften in der amtlichen Auslegehalle dem Publikum zugänglich zu machen beschlossen hat. Wenn dieser Plan durchgeführt sein wird, so werden wenigstens die in der Hauptstadt oder in ihrer Nähe Ansässigen sich ohne allzugroßen Zeitverlust dem Studium der Patentschriften widmen können. Für die Allgemeinheit besteht aber nach wie vor das Bedürfnis, die Patente eines bestimmten Gebietes auf möglichst kleinem Raum, sei es im Wortlaut, sei es in Auszügen, zusammengestellt zu haben.

Ein solches Werk ist bereits für die Farbstoffchemie vorhanden in Friedländers „Fortschritten der Teerfarbenindustrie", die die Patentschriften wörtlich wiedergeben und durch jährliche Nachträge ergänzt werden. Die Herausgeber planten anfangs ein ebensolches Werk für die Elektrochemie, gewannen aber im Einvernehmen mit dem Verleger bald die Überzeugung, daß mit Rücksicht auf das verhältnismäßig beschränkte Absatzgebiet die Herstellungskosten zu hoch werden würden, um dem Buche einen annehmbaren Preis geben zu können. Deshalb mußte man sich auf ziemlich kurze, mit den notwendigsten Abbildungen versehene Auszüge beschränken. Man hätte zu diesem Zweck einfach die amtlichen Auszüge abdrucken können, aber einmal wäre der Umfang auch dann noch ziemlich groß geworden, und dann sind die amtlichen Auszüge nicht immer so verständlich ge-

halten, wie es für den vorliegenden Zweck wünschenswert schien. Der weitaus größte Teil der im folgenden gegebenen Darstellungen ist deshalb nach den Originalen bearbeitet worden. Ebenso sind die Figuren sämtlich nach eigens für diesen Zweck hergestellten Skizzen gezeichnet worden, um sie so anschaulich wie möglich zu machen und durch Weglassung alles Überflüssigen Platz für Wichtigeres zu gewinnen.

Berücksichtigt sind die Patentklassen 12, 18, 21, 22, 40 und die alte Klasse 75. Wenn in einer der andern Klassen etwas Elektrochemisches vorkommt, so spielt es dort in der Regel eine untergeordnete Rolle, und es hätte sich kaum gelohnt, die Arbeit deswegen vielleicht um ein vielfaches auszudehnen. Es fehlen also z. B. die Verfahren und Apparate, die sich auf die elektrolytische Reinigung von Zuckersäften beziehen, etwa 15 Patente der Klasse 89c; ferner wahrscheinlich verschiedene Patente der Klassen 8 (Bleicherei usw.), 16 (Dünger), 28 (Gerberei), 80 (Tonwaren, z. B. Diaphragmenmasse). Die Vernachlässigung der Klassen 28 und 89 dürfte schon deshalb kein großer Mangel sein, weil aus der Anwendung der Elektrochemie in der Gerberei und in der Zuckerfabrikation (nach der Überzeugung der Herausgeber) doch niemals etwas Gutes entstehen wird.

Von allen Patenten ist die Klasse, die Nummer, die Person, der es erteilt wurde, der vollständige Titel und der Anfangstag angegeben worden. Der Inhaber kann natürlich später gewechselt haben; da dieser Umstand mindestens für die erloschenen, zurückgenommenen oder vernichteten Patente von gar keinem Interesse ist, so ist er nur in der Liste der noch bestehenden Patente berücksichtigt worden.

Das Manuskript war bereits im August 1905 zum Abdruck bereit. Da sich aber der Druck stark verzögerte, so schien es unerläßlich, die Berichte möglichst bis zum Erscheinen des Werkes weiterzuführen. Dies ist in Form eines Nachtrags geschehen, was übrigens den Vorteil mit sich gebracht hat, daß die aktuellsten Patente, nämlich die in den Jahren 1905 und 1906 erteilten, von den älteren gesondert wiedergegeben sind. Schließlich ist noch ein Verzeichnis der gegenwärtig in Kraft stehenden Patente im Anhange mitgeteilt worden, um zu zeigen, was noch geschützt und von welchen Patenten die Industrie frei ist.

Im Text sind hier und da Hinweise gegeben, um das Auffinden von Zusammengehörigem zu erleichtern, soweit dies nicht schon durch die weitgehende Unterteilung des Stoffes ermöglicht wird. Eine Kritik ist im allgemeinen unterlassen worden, da es nicht sehr

bescheiden gewesen wäre, wenn sich die Herausgeber, von denen der zuerst Unterzeichnete sich vorzugsweise mit der Elektrolyse der Alkalisalze, der andere mit der Reduktion der Nitrokörper befaßt hat, in jedem Teile des schon so weit verzweigten und im einzelnen so ungleichartigen Gebietes der elektrochemischen Technik ein maßgebliches Urteil zugetraut hätten. Nur da, wo die Herausgeber sich auf ihre eigene praktische Erfahrung stützen konnten, sind kritische Bemerkungen eingestreut worden, die übrigens auch nicht als unwiderlegbar angesehen werden wollen.

P. Ferchland. P. Rehländer.

Ergänzung.

Auf Seite 159 fehlt: Kl. 21h, Nr. 130599, **Société Schneider & Co., Le Creusot.** Elektrischer Ofen, bei welchem das in einem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfließenden Induktionsströmen erhitzt wird. 10. 4. 01. — Der Ofen hat einen ringförmigen Tiegel, der einen Schenkel des Magnetgestells umschließt, ebenso wie der Ofen nach Patent Nr. 126606 (S. 157); der Strom wird aber nicht durch eine induzierende Wicklung, sondern durch einen rotierenden Magneten induziert, der in einer Unterbrechung des Magnetrahmens rotiert.

Inhalt.

Erster Teil. Anorganische Elektrochemie.

Bearbeitet von Dr. P. Ferchland.

Zweiter Teil. Organische Elektrochemie.

Bearbeitet von Dr. P. Rehländer.

Nachträge.

Erster Teil.

Anorganische Elektrochemie.

I. Leichtmetalle.

a) Natrium.

Klasse 40, Nr. 30414, **Hoepfner**, Dr. C. H. W., **Berlin.** Darstellung von Natrium und anderen leichten Metallen auf elektrolytischem Wege. 21. 3. 84.

Kochsalz wird in einem Tiegel geschmolzen, dessen Seitenwände von nichtleitendem Stoff sind, und an dessen Boden sich eine Schicht Kupfer, Silber oder ein anderes Schwermetall (außer Quecksilber) befindet. Das Metall am Boden bildet die Anode; es löst sich zu Chlorür, das wegen seiner Schwere geschmolzen am Boden bleibt. An der von oben in die Schmelze getauchten Kathode scheidet sich das Natrium ab und kann bei Luftabschluß leicht gesammelt oder abdestilliert werden.

Klasse 40, Nr. 34728, **Omholt, J., Arendal.** Verfahren und Apparat zur kontinuierlichen Darstellung von Leichtmetallen mittels Elektrolyse aus den betreffenden feuerflüssigen Halogenverbindungen. 6.6.85.

Fig. 1.

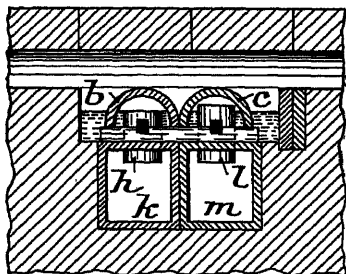
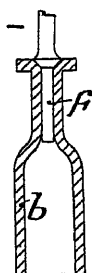
Auf der Sohle eines Flammofens sind durch senkrechte Scheidewände Abteilungen geschaffen, von denen jede ein Zersetzungsgefäß bildet, das bis zu einer gewissen Höhe mit der geschmolzenen Verbindung gefüllt ist. In die Schmelze jeder Abteilung tauchen, nach unten offen, je zwei parallel angeordnete Halbretorten *b c* (Fig. 1) ein, die durch Unterlagen in bestimmter geringer Entfernung von der Sohle gehalten werden. Die Elektroden befinden sich unter den

Retorten und sind von der Schmelze ganz bedeckt. Rohre *h l* gehen durch die Herdsohle hindurch in Kammern *k m* und leiten die Zersetzungsprodukte in diese ab.

Fig. 3.

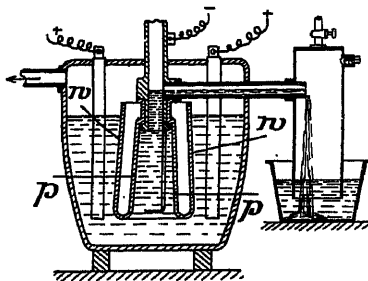
Klasse 40, Nr. 41494, **Grabau,** L., **Hannover.** Polzelle. 10. 2. 85.

Die glockenförmige Zelle *b* (Fig. 2) aus Magnesia, Tonerde oder dergl. (frei von Silicium) wird mit der Öffnung nach unten in die Schmelze getaucht und luftleer gemacht, so daß die Schmelze sie bis obenhin ausfüllt. Der negative Pol *f* reicht von oben bis zum höchsten Punkt des inneren Glockenraumes. Das abgeschiedene Leichtmetall sammelt sich am Pol *f* an und braucht nicht in der Schmelze in die Höhe zu steigen.

Klasse 40, Nr. 46334, **Hornung,** Dr. F., **Berlin,** und **Kasemeyer,** F. W., **Bremen.** Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen und Magnesium. 29. 1. 88.

Die Anode ist ein Kohletiegel, in den die hohle Kathode hineinragt. In diese wird das Rohmaterial nachgefüllt.

Klasse 40, Nr. 51898, **Grabau,** L., **Hannover.** Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Chloriden. 8. 10. 89.

Fig. 3.

Die Kathode (in der Mitte des Tiegels) ist von den Anoden durch eine Zelle *p w* (Fig. 3) aus Porzellan, Chamotte oder dergl. getrennt. Eine einfache Wand, die auf beiden Seiten von der Schmelze bespült wird, würde vom Strom durchlöchert werden.

Klasse 12, Nr. 56230, **Grabau,** L., **Hannover.** Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse von Kochsalz auf feuerflüssigem Wege. 20. 9. 90.

Die Ausbeute an Natrium bei der Elektrolyse des sehr hoch schmelzenden Kochsalzes ist sehr schlecht. Deshalb soll ein schon unterhalb Dunkelrotglut schmelzendes Gemisch von Kochsalz mit Chlorkalium und einem Erdalkalichlorid elektrolysiert werden, wobei die Ausbeute 95 Proz. der theoretisch berechneten sein soll.

Klasse 12, Nr. 58121, **Castner,** H. Y., **London.** Verfahren und Apparat zur Darstellung von Alkalimetall aus Ätzalkalien mittels Elektrolyse. 28. 8. 90.

Das zur Darstellung des Alkalimetalls dienende Ätzalkali wird bei einer nur 20 Grad über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur elektrolysiert. Die Kathode *H* (Fig. 4) ist von unten in das Zersetzungsgefäß *A* eingeführt und wird gegen dieses durch festes Alkali *K* isoliert und gedichtet. *F* sind die Anoden, die durch ein Drahtnetz *M* voneinander getrennt sind. Über der Kathode *H* hängt ein mit Deckel versehener Behälter *C*, in dem sich das Alkalimetall ansammelt. Die Heizung geschieht durch Gasbrenner *G*, die auf den äußeren ringförmigen Teil des Bodens wirken.

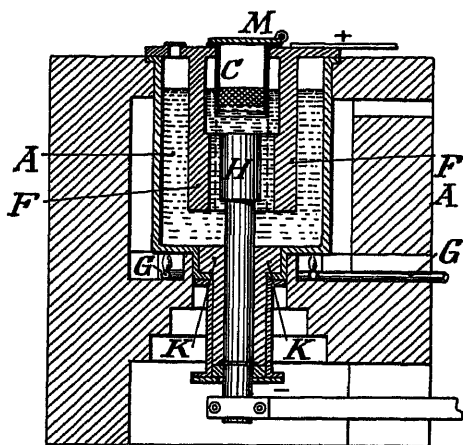



Fig. 4.

Klasse 40, Nr. 58600, **Grätzel von Grätz,** A., **Hannover.** Verfahren zur Gewinnung von Leichtmetallen auf elektrolytischem Wege. 22. 4. 90.

Der Elektrolyt wird aus dem Oxyd des zu gewinnenden Metalls, einer Halogenverbindung und dem Oxyd eines positiveren Metalls zusammengesetzt. Zum Beispiel besteht die Schmelze aus Tonerde, Chlorcalcium und Kalk. Es scheidet sich zuerst Calcium und Chlor ab; das Calcium reduziert die Tonerde zu Aluminium, das Chlor entwickelt aus dem Kalk Sauerstoff.

Klasse 40, Nr. 65921, **Hasenclever, J. B., & Söhne, Remscheid.** Darstellung von Metallen und Metalloiden, insbesondere der Metalle der Alkalien, alkalischen Erden und Erden. 11. 1. 91.

Das Erz wird mit einem Reduktionsmittel (Kohle, Zink usw.), das die mit dem abzuscheidenden Element verbundenen Stoffe aufnehmen soll, in einem geeigneten (?) Raum der Einwirkung von Wärme und Reibungselektrizität (Influenzmaschine) oder Induktionselektrizität (Funkeninduktor) ausgesetzt (!). Um das Eindringen von Luftsauerstoff zu verhindern, wird der Ofen mit einem Zylinder verbunden, der mit Koks gefüllt ist.

Klasse 40, Nr. 68335, **Stoerk**, J., **Paris.** Vorrichtung zur Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien. 24. 8. 92.

A (Fig. 5) ist der Feuerraum, über dem das Zersetzungsgefäß angebracht ist. Dies wird gebildet durch die Gußeisenplatte *B*, Schmiedeeisenplatte *C* mit aufgebogenem Rand *D*, feuerfesten rechteckigen Wänden *E E*, Kohlefutter *FF* und Deckel *G*. Die Kathode ragt in den umgekehrten Kasten *K* hinein, dessen Wände nach unten aus V-förmigen Kohleleisten *NN* gebildet werden, die das Chlor abhalten. Die Anoden *O O* tragen schräg nach außen verlaufende Rinnen, um das Chlor nach den Rohren *PP* hinzuleiten. *Q* ist das Ableitungsrohr für den kathodischen Metalldampf.

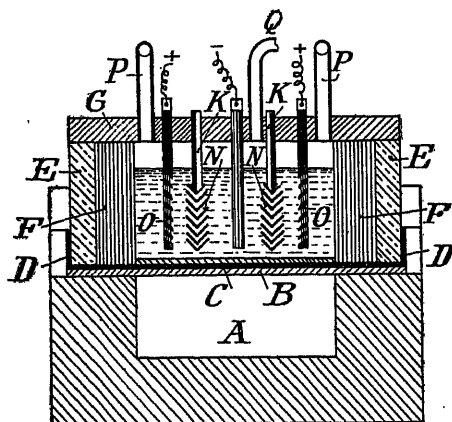



Fig. 5.

Klasse 40, Nr. 83097, **Darling**, J. D., und **Forrest**, H. C., **Philadelphia.** Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure und Alkalimetallen durch Elektrolyse. 20. 3. 94.

Geschmolzenes Alkalinitrat wird in geschlossenen Gefäßen, beispielsweise von Aluminium, die die Kathode bilden, elektrolysiert. Die Anoden (aus Gußeisen) sind von Glocken umgeben, aus denen Stickoxyde und Sauerstoff in Woulffsche mit Wasser gefüllte Flaschen geleitet werden. Hier entsteht Salpetersäure, während Sauerstoff entweicht. Das Alkalimetall wird von Zeit zu Zeit durch eine Bodenöffnung abgelassen.

Klasse 40, Nr. 96672, **Rathenau**, Dr. W., und **Suter**, C., **Bitterfeld.** Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen. 15. 3. 96.

Die Sammlung des Natriums bei der Elektrolyse von Ätznatron ist nicht leicht, weil die abgeschiedenen Kügelchen Neigung haben, sich zu zerteilen und in der mit Sauerstoff gesättigten Schmelze wieder aufzulösen. Deshalb läßt man die Kathoden die Schmelze nur an der Oberfläche berühren und ordnet sie so an, daß sie beiseite gebogen werden können, wenn das Metall mit Löffeln oder dergl. abgeschöpft werden soll.

Vgl. das ähnliche Verfahren zur Darstellung von Calcium, Patent Nr. 155433 (S. 7).

Klasse 40, Nr. 104955, **Becker**, H., **Paris.** Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, welche leichter sind als ihre Elektrolyte. 21. 1. 99.

Über der von unten in das Schmelzgefäß eingeführten Kathode *B* (Fig. 6) befindet sich ein konisches Sammelgefäß *D*, das oben offen ist und von da gekühlt werden kann. Das Sammelgefäß ist mit einem Gasauslaßventil und mit einem Metallablaufrohr versehen und außerdem mit dem negativen Pol leitend verbunden, so daß ein Teil des Stromes durch das Sammelgefäß abfließt. Der verjüngte untere Teil des Schmelzgefäßes wird von außen gekühlt. Die Kathode ist der leichteren Ablösung der Metallkügelchen wegen konisch; sie wird von der Anode *C* umgeben.

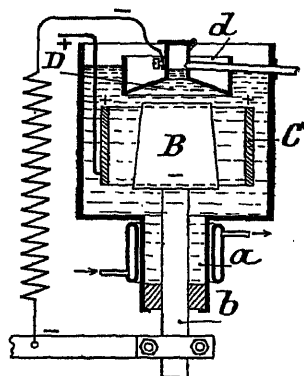



Fig. 6.

Vgl. Patent Nr. 58121 (S. 3).

Klasse 40, Nr. 110403, **Hilberg**, Dr. E., **Berlin.** Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren Halogenverbindungen. 5. 2. 98.

Die Schmelze wird während der Zersetzung mit einer porösen, verhältnismäßig starren und unverbrennlichen Deckschicht (Asbest) bedeckt und die entwickelten Gase werden ständig abgesaugt, um stoßweise Gasentwicklung zu vermeiden.

Klasse 40a, Nr. 125004, **Haag**, E., **Halensee b. Berlin.** Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. 6. 4. 99.

Die Vorrichtung besteht aus einer trichterförmigen Zersetzungszelle mit einem Anodenrost im Boden, die über einer schmelzflüssigen Kathode angeordnet ist. Dicht unter dem Rost ist eine durchlässige Einlage aus Glaswolle oder Asbest angebracht, die das Aufsteigen und Verbrennen der im Kathodenspiegel abgeschiedenen Metallkügelchen verhindern soll.

Klasse 40a, Nr. 125337, **Haag**, E., **Halensee b. Berlin.** Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneter trichterförmiger Zersetzungszelle. 6. 4. 99.

Um das Springen der Zersetzungszelle und das Erstarren des Elektrolyten darin zu verhindern, wird die Zelle in eine hochsiedende Flüssigkeit (Paraffin) eingeschlossen, der die Wärme zugeführt wird.

Klasse 40a, Nr. 149558, **The Cassel Gold Extracting Company Limited, Glasgow.** Verfahren zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas. 8. 4. 03.

Das Diaphragma soll aus Tonerde oder Natriumaluminat oder einem Gemisch beider Stoffe hergestellt werden.

b) Metalle der alkalischen Erden.

Klasse 75, Nr. 27962, **Graetzel, R., Hannover.** Apparate zur Darstellung der Metalle alkalischer Erden mittels Elektrolyse. 9. 10. 83.

Das metallene Schmelzgefäß bildet die Kathode. In dieses ist ein zylindrischer, unten geschlossener und mit seitlichen Öffnungen nahe am Boden versehener Isoliermantel eingehängt, in dem sich die Anode befindet. Durch das Schmelzgefäß wird ein reduzierendes Gas geleitet. — Bei der Darstellung von Aluminium kann man auch ein Schmelzgefäß aus Porzellan und dergl. benutzen und eine Kathode, z. B. aus Aluminium, einhängen.

Klasse 40a, Nr. 144667, **Borchers,** Dr. Ludwig, und **Stockem,** Lorenz, **Aachen.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Calcium. 1. 7. 02.

Elektrisch geschmolzen gehaltenes Chlorcalcium oder andere Haloidsalze werden mit kleiner Kathode und großer Anode bei mäßiger Rotglut elektrolysiert. Das Calcium scheidet sich schwammig ab, wenn die Temperatur an der Kathode den Schmelzpunkt des Calciums nicht erreicht, und kann vor dem Herausheben in der Schmelze durch Pressen verdichtet werden.

Klasse 40b, Nr. 144777, **Les Établissements Poulenc Frères, Paris,** und **Meslans,** Maurice, **Ablon.** Verfahren zur Herstellung von Calcium-Aluminiumlegierungen mit hohem Calciumgehalt. 18. 1. 02.

Die Legierungen entstehen leicht, wenn man ein geschmolzenes Calciumsalz, besonders das Chlorid, unter Verwendung einer Kathode aus geschmolzenem Aluminium elektrolysiert. Auf diese Weise lassen sich Legierungen herstellen, die bis zu 97 Proz. Calcium enthalten und alle wesentlichen Eigenschaften des Calciums aufweisen.

Klasse 40 b, Nr. 153731, **Ruff**, Otto, und **Plato**, Wilhelm, **Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium aus Calciumchlorid. 25. 6. 02.

Der Elektrolyt besteht aus einem Gemisch von Chlorcalcium und anderen Kalksalzen, z. B. dem Fluorid. Durch diesen Zusatz wird der Schmelzpunkt erniedrigt, die Dichte der Schmelze vergrößert und ihre Leitfähigkeit verbessert.

Klasse 40 c, Nr. 155433, **Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin.** Verfahren der elektrolytischen Darstellung von Erdalkalimetallen, namentlich von Calcium auf feuerflüssigem Wege in kompakter, insbesondere Stangenform. 10. 5. 03.

Der Elektrolyt ist z. B. geschmolzenes Chlorcalcium. Die Kathode taucht mit ihrem wagerechten untern Ende nur eben in die Schmelze („Berührungselektrode"). Kurze Zeit nach Stromschluß entsteht an der Berührungsfläche ein Tropfen metallisches Calcium, worauf man die Kathode langsam in die Höhe zieht, so daß eine erstarrende Stange von Calcium entsteht, die von jetzt an als Kathode dient. — Es ist vorteilhaft, die Temperatur an der Kathodenfläche möglichst niedrig zu halten, da hierdurch das Anhaften des Metalls an der Kathode erleichtert wird.

c) Magnesium.

Klasse 40 a, Nr. 115015, **Aluminium- und Magnesium-Fabrik, Hemelingen.** Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlich vorkommenden Carnallits für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor. 15. 8. 99.

Natürlicher roher Carnallit, der 10 bis 20 Proz. Kochsalz enthält, wird durch Schmelzen entwässert; hierauf wird Chlormagnesium, Chlornatrium oder künstlicher Carnallit in solchen Mengen zugesetzt, daß die Zusammensetzung der Schmelze etwa der Formel $MgCl_2 KCl NaCl$ entspricht. — Diese Schmelze wird elektrolysiert; während der Elektrolyse wird die Zusammensetzung durch Zusatz von Chlormagnesium aufrecht erhalten, und durch geeignete Zuschläge für Erhaltung der basischen Reaktion Sorge getragen.

Klasse 40 b, Nr. 121802, **Deutsche Magnalium-Gesellschaft m. b. H., Berlin.** Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse. 7. 7. 99.

Als Elektrolyt dient Carnallit und als Kathode an Stelle von Aluminium eine Aluminium-Magnesiumlegierung, die so niedrig schmilzt, daß die Elektrolyse unterhalb Rotglut ausgeführt werden kann. Während der Elektrolyse wird Aluminium eingetragen.

d) Aluminium.

Klasse 40, Nr. 11577, **Webster, J., Edgbaston.** Verfahren zur Herstellung von Aluminiumbronze. 2. 4. 80.

Die Bronze besteht aus Kupfer und Aluminium im Verhältnis von 90:10 oder 99:1 (je nach der beabsichtigten Verwendung) mit 1 bis 6 Proz. einer Legierung von 20 Teilen Nickel, 20 Teilen Kupfer, 30 Teilen Zinn und 7 Teilen Aluminium. — Das Kupfer wird in Form von Blech oder granuliert elektrolytisch mit Aluminium überzogen, sodann eingeschmolzen, und darauf wird die erwähnte Legierung zugesetzt.

Klasse 40, Nr. 28760, **Braun, J., Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. 8. 12. 83.

Eine Alaunlösung von 1,03 bis 1,07 spez. Gew. wird mit einer nichtflüchtigen organischen Säure versetzt und unter Anwendung einer unlöslichen Anode elektrolysiert. Die hierbei auftretende Schwefelsäure wird durch Alkali allmählich neutralisiert.

Klasse 40, Nr. 31089, **Lossier, L., Genf.** Verfahren zur Gewinnung von Aluminium aus seinen natürlichen Silikaten mittels Elektrolyse. 19. 3. 84.

In einem U-förmigen Tiegel wird ein Bad aus reinem Fluoraluminium geschmolzen gehalten. Die Elektroden sind aus Preßkohle oder Koks und tauchen je in einen Schenkel des Tiegels. Die Anode ist mit teigförmig aufgetragenem, gut getrockneten Aluminiumsilikat bedeckt. — Beim Stromdurchgang scheidet sich an der Kathode geschmolzenes Aluminium ab, das auf der Schmelze schwimmt, an der Anode erzeugt das abgeschiedene Fluor Fluoraluminium, Siliciumfluorid und Kohlenoxyd; diese beiden entweichen.

Klasse 40, Nr. 34407, **De Grousilliers, H., Springe.** Verfahren zur Darstellung von Aluminium aus Chloraluminium unter Anwendung von Druck. 16. 5. 85.

Chloraluminium soll in geschlossenen Gefäßen unter Überdruck chemisch oder elektrolytisch zersetzt werden, weil dann sein Schmelzpunkt erhöht und dadurch seine Verflüchtigung verhindert wird.

Klasse 40, Nr. 40626, **Walter**, Dr. A., **Tarnowitz.** Verfahren zur Gewinnung von Aluminium auf dem Wege der kaltflüssigen Elektrolyse. 10. 7. 86.

Wässerige Tonerdenitratlösungen, nach Möglichkeit von Sulfat, Chlorid und Alkali- oder Erdalkaliverbindungen befreit, werden unter Anwendung von platinierten Kupferblechen als Elektroden in hintereinander geschalteten Bädern elektrolysiert. Bei geringer Stromdichte scheidet sich tiefschwarzes, pulverförmiges Aluminium ab, das mit den Kathoden aus dem Bade gehoben, durch Abspülen von anhaftender Tonerde befreit und durch einen Wasserstrahl von den Kathoden abgelöst wird. Das getrocknete dunkelgraue Pulver wird unter einer Decke von Kochsalz oder Kryolith zusammengeschmolzen.

Klasse 40, Nr. 42022, **Kleiner-Fiertz**, Dr. E. C., **Zürich.** Verfahren und Apparat zur Herstellung von Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus ihren Doppelfluorverbindungen und einem Alkali mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens. 3. 9. 86.

Die Masse wird durch einen Lichtbogen, der zwischen eingebetteten Elektroden erzeugt wird, geschmolzen und zersetzt; das Metall scheidet sich an der negativen (unteren) Elektrode ab. Der Behälter ist mit Bauxit oder Ton ausgefüttert, um das Rohmaterial wieder herzustellen. — Die eine Elektrode, die negative, ist senkrecht von unten in den Behälter geführt; die andere, obere, ist zum Zweck der Regulierung mit einem Solenoid verbunden und trägt außerdem zur Verlangsamung der Bewegung eine Flüssigkeitsbremse.

Klasse 40, Nr. 45020, **Burghardt**, Ch. A., **Manchester.** Elektrolytische Gewinnung von Aluminium. 6. 4. 88.

Aluminiumoxydhydrat wird durch Behandlung mit einer Lösung von Ätznatron oder Ätzkali in Natrium- oder Kaliumaluminat übergeführt und die Lösung desselben durch Einleiten von gasförmiger Blausäure in eine Lösung von Aluminiumcyanid verwandelt. Aus dieser wird elektrolytisch Aluminiummetall gefällt.

Klasse 40, Nr. 46753, **Nahnsen**, G., und **Pfleger**, J., **Hannover.** Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium, Aluminiumlegierungen und Magnesium aus wässerigen Lösungen. 2. 8. 88.

Die konzentrierten Lösungen werden vor und während der Elektrolyse auf etwa 4 Grad abgekühlt. Um die Konzentration aufrecht zu erhalten, werden die Anodenkohlen mit Hydroxyden imprägniert,

oder der Elektrolyt wird durch Kästen geführt, in denen Hydroxyde suspendiert sind.

Klasse 40, Nr. 45824, **Winkler, A., Görlitz.** Elektrolytische Darstellung von Aluminium aus Tonerde. 15. 5. 88.

Als Elektrolyt dient geschmolzene phosphorsaure oder borsaure Tonerde oder ein Gemisch von beiden.

Klasse 40, Nr. 47165, **Schweizerische Metallurgische Gesellschaft, Neuhausen.** Apparat zur kontinuierlichen Erzeugung von Legierungen des Aluminiums und ähnlicher Metalle auf elektrolytischem Wege. 8. 12. 87.

Der Ofen ist ein Bassin *A* (Fig. 7) aus Kohleplatten, die in einen Metallkasten *a* eingesetzt sind. *C* ist das Abstichloch, *B* die von einem Kohlenbündel gebildete Anode. Vorzugsweise soll Aluminiumbronze hergestellt werden. Zu diesem Zweck dient eine Kathode *K* von geschmolzenem Kupfer und ein Bad *T* aus Tonerde.

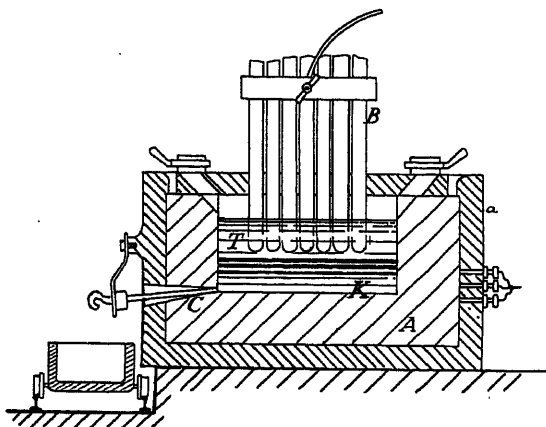



Fig. 7.

Klasse 40, Nr. 49329, **Knöfler, Dr. O., Berlin,** und **Ledderboge, Dr. H., Oranienburg.** Darstellung von Aluminium und Magnesium aus den Oxyden. 6. 2. 89.

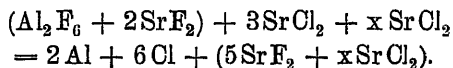
Die Oxyde der Metalle werden mit Kohle gemischt in Stabform gebracht und diese Stäbe in indifferenten Gasen oder im Vakuum zur Bildung des Lichtbogens benutzt.

Vgl. Patent Nr. 48040 (s. Kap. X a).

Klasse 40, Nr. 49915, **Feldmann, A., Linden vor Hannover.** Verfahren zur Darstellung von Aluminium aus den Doppelfluoriden desselben mit Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Zink. 24. 7. 87.

Ein zur vollständigen Abscheidung von Aluminium geeigneter Elektrolyt besteht aus den Doppelfluoriden von Aluminium mit den

im Titel genannten Metallen und Erdalkalichloriden, am besten Strontiumchlorid. An der Anode wird Chlor entwickelt. Der Elektrolyt kann durch Chloraluminium oder Aluminiumsulfat regeneriert werden. Die Elektrolyse erfolgt z. B. nach der Gleichung:

$$(Al_2F_6 + 2SrF_2) + 3SrCl_2 + x\,SrCl_2$$
$$= 2\,Al + 6\,Cl + (5\,SrF_2 + x\,SrCl_2).$$

Der Rückstand wird mit einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Aluminiumchlorid auf 5 Mol. Strontiumfluorid im Rückstand versetzt, das Ganze gekocht und eingedampft.

Klasse 40, Nr. 50054, **Daniel,** J. L. E., **London.** Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium unter beständiger Erneuerung der Schmelze. 2. 4. 89.

Das bei der Elektrolyse entwickelte Chlor wird in ein Gemenge von Tonerde und Kohle geleitet, das in Retorten erhitzt wird. Die abdestillierenden Dämpfe von Chloraluminium werden in die elektrolytische Schmelze zurückgeleitet.

Klasse 40, Nr. 50370, **Feldmann,** A., **Linden vor Hannover.** Verfahren zur Gewinnung der Erden und alkalischen Erden. 29. 6. 88.

Den Halogenverbindungen der abzuscheidenden Metalle (oder den Alkalidoppelsalzen) wird das Oxyd eines elektropositiveren Metalles zugesetzt und die geschmolzene Masse wird elektrolysiert. Z. B. wird Magnesium aus einer Schmelze von Chlormagnesium-Chlorkalium und Kalk, Aluminium aus einer solchen von Chloraluminium-Chlornatrium und Kalk dargestellt.

Klasse 40, Nr. 50508, **Kiliani,** M., **Neuhausen.** Neuerungen bei der Elektrolyse feuerflüssiger Körper. 21. 4. 89.

Um bei der Elektrolyse feuerflüssiger Körper die Oberfläche der Schmelze vor dem Einfrieren zu schützen und die aufgegebenen festen Zuschläge in der Schmelze zu verteilen, soll wenigstens eine von beiden Elektroden dauernd bewegt werden. Z. B. kann die senkrecht von oben in das Bad tauchende positive Elektrode an einer rotierenden Spindel befestigt sein, die durch Zahntrieb, unabhängig von ihrer Rotation, höher oder tiefer gestellt wird.

Klasse 40, Nr. 54877, **Castner,** H. Y., **London.** Verfahren zum Reinigen der wasserfreien, eisenhaltigen Doppelchloridverbindungen des Aluminiums durch den elektrischen Strom. 4. 12. 89.

Die in einem Kessel geschmolzenen Chloride werden durch eine Reihe von nacheinander immer tiefer stehenden geheizten Behältern laufen gelassen, in denen sie unter Verwendung unlöslicher Anoden der Elektrolyse unterworfen werden. Hierdurch wird das Eisen niedergeschlagen.

Klasse 40, Nr. 56913, **Berg**, M. J., **Paris.** Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Aluminium auf elektrischem Wege unter Benutzung einer mit Alkalinitraten oder Alkalisulfiden versetzten Mischung einer tonerdehaltigen Verbindung und Kohle. 22. 3. 90. 469. 91.

Kryolith, Bauxit, Websterit oder dergl. tonerdehaltige Körper werden mit Kohle gemischt und ein starker Strom von geringer Spannung eingeleitet. Während der Elektrolyse wird Alkalinitrat oder -sulfid zugesetzt, um die mit dem Silicium abgeschiedenen Verunreinigungen (Eisen, Silicium) zu verbrennen oder in Sulfide überzuführen und dann zu verbrennen.

Klasse 40, Nr. 58136, **Rietz & Herold**, **Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aluminium und Magnesium und von Legierungen dieser Metalle mit Gold, Silber, Kupfer usw. 13. 9. 90.

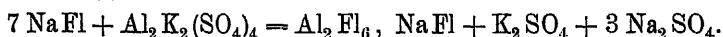
Eine Aluminium- oder Magnesiumverbindung (Tonerde, Magnesiumkarbonat) wird in einer organischen Säure gelöst. Die Lösung wird mit Stärkemehl oder Gummi versetzt und gekocht, bis diese Stoffe in Zucker übergegangen sind. Diese Lösung wird mit Erdalkali neutralisiert und dann elektrolysiert. Zur Herstellung der Legierungen setzt man Gold-, Silber- oder Kupfercyanür zu und elektrolysiert mit Anoden aus einem dieser Metalle.

Klasse 40, Nr. 59406, **Diehl**, W., **Weidenau.** Verfahren zur Darstellung des Aluminiums aus seinen Legierungen. 8.1.90.

Eine zweckmäßig auf elektrolytischem Wege hergestellte Legierung mit mehr als 70 Proz. Aluminium wird durch Erhitzen in Aluminium und eine ärmere Legierung, oder durch Schwefel in Schwefeleisen und Aluminium zerlegt. Die ärmere Legierung wird als Kathode für die elektrolytische Abscheidung des Aluminiums benutzt.

Klasse 40, Nr. 59447, **Diehl**, W., **Gießen.** Darstellung des Aluminiumalkalifluorids $Al_2 Fl_6 Na Fl$ behufs Gewinnung eines geeigneten Elektrolyten für die Erzeugung von Aluminium. 2. 5. 90.

Aluminiumalkalidoppelfluoride werden mit Alkalichlorid eingeschmolzen und elektrolysiert. Man erhält Chlor und Aluminium und in der Schmelze Alkalifluorid. Dieses schmilzt man mit der geeigneten Menge entwässerten Tonerdealauns und Natriumsulfat ein, wobei ein Doppelfluorid von konstanter Zusammensetzung erhalten wird:

$$7\,NaFl + Al_2K_2(SO_4)_4 = Al_2Fl_6,\ NaFl + K_2SO_4 + 3\,Na_2SO_4.$$

Die Sulfate werden ausgewaschen und das Doppelfluorid mit Alkalichlorid zusammengeschmolzen wieder zur Elektrolyse benutzt.

Klasse 40, Nr. 62851, **Grabau, L., Hannover.** Darstellung von Aluminium durch Elektrolyse. 13. 6. 91.

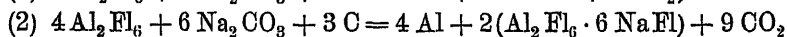
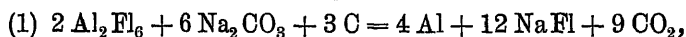
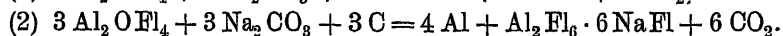
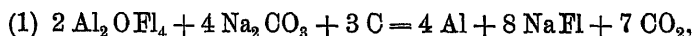
Es wird eine Mischung von Fluoraluminium oder Aluminiumoxyfluorid und Alkalikarbonat mit Anoden aus Kohle elektrolysiert. Hierbei entsteht neben Aluminium Fluoralkali oder Fluoralkalifluoraluminium nach den Gleichungen

(1) $2\,Al_2Fl_6 + 6\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 12\,NaFl + 9\,CO_2$,

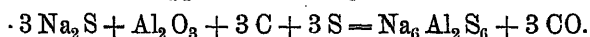
(2) $4\,Al_2Fl_6 + 6\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 2(Al_2Fl_6 \cdot 6\,NaFl) + 9\,CO_2$

oder

(1) $2\,Al_2OFl_4 + 4\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + 8\,NaFl + 7\,CO_2$,

(2) $3\,Al_2OFl_4 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,C = 4\,Al + Al_2Fl_6 \cdot 6\,NaFl + 6\,CO_2$.

Klasse 40, Nr. 63995, **Bucherer, A., Cleveland.** Gewinnung von Aluminium aus seinen in geschmolzenen Halogensalzen gelösten Doppelsulfiden. 18. 11. 90.

Durch Einwirkung der Sulfide (Polysulfide) der Alkalien oder alkalischen Erden in der Wärme auf Aluminiumoxyd oder -hydroxyd in Gegenwart von Kohlepulver und Schwefel werden Aluminiumalkali- oder -erdalkalidoppelsulfide dargestellt:

$$3\,Na_2S + Al_2O_3 + 3\,C + 3\,S = Na_6Al_2S_6 + 3\,CO.$$

Diese Doppelsulfide werden dann in geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden der Alkalien oder alkalischen Erden oder einer geschmolzenen Mischung von beiden gelöst und mit schwacher Spannung elektrolysiert.

Klasse 40, Nr. 68909, **Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft, Neuhausen.** Darstellung von Aluminium durch elektrolytische Reduktion von Aluminiumsulfid. 18. 11. 90.

Geschmolzenes Aluminiumsulfid wird durch den Strom in Aluminium und Schwefel zerlegt.

Klasse 12, Nr. 80944, **Jaennigen, M., Mödling.** Verfahren und Apparat zur Darstellung der Doppelsulfide des Alu-

miniums bezw. Magnesiums mit den Alkalien oder Erdalkalien bezw. zur Elektrolyse der Doppelsulfide. 5. 1. 94.

Die Doppelsulfide werden dargestellt durch Erhitzen einer Schmelze aus Tonerde- und Bittererdehydrat mit Alkalikarbonat in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff bei Rotglut ($Al_2O_3 + 3 Na_2CO_3 + 3 CS_2 = Na_6Al_2S_6 + 6 CO_2$). Das Doppelsulfid wird elektrolysiert.

Klasse 40, Nr. 82148, **Gooch, F. A., New Haven,** und **Waldo, L., Bridgeport.** Verfahren zur Reduktion von Aluminiumverbindungen durch Elektrolyse auf schmelzflüssigem Wege. 24. 10. 94.

Dem schmelzflüssigen, eine Halogenverbindung des Aluminiums enthaltenden Elektrolyten wird eine wasserhaltige Verbindung, z. B. $Al_2Cl_6 + 12 H_2O$, zugesetzt. Hierdurch soll anstatt des freien Halogens Halogenwasserstoff erhalten werden, der weniger zerstörend auf die Anode wirkt als freies Halogen (vgl. das folgende Patent).

Klasse 40, Nr. 82355, **Gooch, F. A., New Haven,** und **Waldo, L., Bridgeport.** Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Aluminiumverbindungen auf schmelzflüssigem Wege. 24. 10. 94.

Um bei der schmelzflüssigen Elektrolyse von Chloraluminium das Chlor unschädlich zu machen, wird Wasserdampf in die Schmelze geleitet, wodurch Chlorwasserstoff an Stelle von Chlor entsteht (vgl. vorstehendes Patent).

Klasse 40, Nr. 83109, **Roger, A., Paris.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aluminium. 20. 3. 95.

Als Elektrolyt dient eine wässerige Lösung von Alkalialuminat, als Anode mit Aluminiumoxyd gemengte Kohle und als Kathode Quecksilber. Es entsteht Aluminiumamalgam, aus dem das Aluminium durch Pressen in ledernen Beuteln oder durch Destillation gewonnen wird.

Klasse 40a, Nr. 133909, **The Pittsburgh Reduction Company, Pittsburgh.** Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. 24. 4. 01.

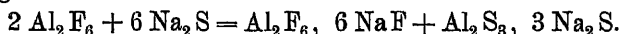
Bei der Elektrolyse von Doppelfluorverbindungen von Aluminium und Natrium oder einem anderen Metall, das stärker elektropositiv als Aluminium ist, wird geschmolzenes unreines Aluminium als Anode verwendet.

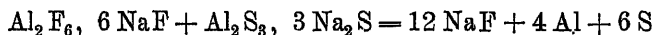
Klasse 12m, Nr. 135553, **Hall,** Charles Martin, **Niagara Falls.** Verfahren zur Herstellung reiner Tonerde aus Bauxit. 15. 8. 00.

Bauxit wird mit einem Reduktionsmittel (Kohle, Aluminium) in einem elektrischen Ofen, in dem er selbst den Widerstand bildet, so lange geschmolzen, bis Eisenoxyd, Kieselsäure und Titansäure im wesentlichen reduziert und deren Verunreinigungen zu einer Legierung zusammengeschmolzen sind. Nötigenfalls wird ein Schwermetall, wie Eisen, zugesetzt.

Klasse 40a, Nr. 148627, **Gin,** Gustave, **Paris.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium. 3. 9. 02.

Der Elektrolyt ist ein geschmolzenes Gemenge von Natrium-Fluoraluminat und Natrium-Schwefelaluminat, erhalten nach der Gleichung

$$2\,Al_2F_6 + 6\,Na_2S = Al_2F_6,\ 6\,NaF + Al_2S_3,\ 3\,Na_2S.$$

Das Natrium-Schwefelaluminat wird allein zersetzt unter Bildung von Schwefelnatrium, das auf Natrium-Fluoraluminat unter erneuter Bildung von Natrium-Schwefelaluminat wirkt; dies wird wieder durch den Strom zersetzt usf., bis alles Aluminium und aller Schwefel ausgeschieden und das Natrium ganz an Fluor gebunden ist. Das Gesamtergebnis kann durch die Formel

$$Al_2F_6,\ 6\,NaF + Al_2S_3,\ 3\,Na_2S = 12\,NaF + 4\,Al + 6\,S$$

zusammengefaßt werden. — Das Aluminiumfluorid wird aus Bauxit und Flußsäure hergestellt, aus der Lösung werden Eisen usw. durch Tonerde gefällt. Die Flußsäure wird aus dem Fluornatriumrückstand gewonnen und die hierfür nötige Schwefelsäure aus dem an der Anode abgeschiedenen Schwefel. Das Schwefelnatrium endlich wird aus dem bei der Darstellung der Flußsäure entstehenden Natriumsulfat durch Reduktion mit Kohle erhalten.

II. Alkalien und Halogene.

a) Ohne Abscheidung von Alkalimetall.

Klasse 75, Nr. 10039, **Wastchuk,** Th., und **Glouchoff,** N., **Moskau.** Verfahren zur Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege. 2. 12. 79.

Ein Gefäß mit Kochsalzlösung wird durch ein Diaphragma in zwei Teile geteilt. Die Anode ist aus Platin oder Kohle, die Kathode

vorzugsweise aus Eisen. An der Anode wird Chlor entwickelt, das teilweise in Salzsäure übergeht, neben Sauerstoff. Die Salzsäure wird mit Wasser absorbiert und das übrige Gas mit dem an der Kathode entwickelten Wasserstoff in eine Gasbatterie geleitet. Das an der Kathode entstehende Ätznatron leitet man in einen besonderen Behälter. — In das Zersetzungsgefäß wird von unten frische Salzlösung geleitet, die die Zersetzungsprodukte abführt und die Polarisation vermindert. — Der Strom der Gasbatterie kann zu einer Elektrolyse zweiter Ordnung dienen; die hierbei entwickelten Gase können eine neue Gasbatterie speisen oder in die erste zurückgeleitet werden. — Der Preis des erhaltenen Ätznatrons hängt ab von demjenigen des Kochsalzes und den Betriebskosten der elektrodynamischen Maschine.

Klasse 40, Nr. 16126, **Wollheim**, L., **Wien.** Verfahren zur Gewinnung von reinen Ätzalkalien mittels Elektrolyse. 13. 4. 81.

Die Zelle ist durch ein Diaphragma geteilt; im Anodenraum befindet sich eine Salzlösung, während in den Kathodenraum gleich eine Alkalilösung gebracht wird. Bei der Elektrolyse reichert sich dann das Alkali im Kathodenraum an. Wird z. B. Carnallit elektrolysiert, so gelangt bei nicht zu starkem Strom nur Kali in den Kathodenraum, da nur der elektropositivste Bestandteil übergeführt wird.

Die Stromausbeute ist jedoch schlecht, da das Hydroxyl auswandert.

Klasse 12, Nr. 30222, **Hoepfner**, Dr. C., **Berlin.** Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle. 8. 4. 84.

Bei der Elektrolyse von Halogenmetallen wird an der Kathode ein fester oder flüssiger Depolarisator, besonders Bleisuperoxyd oder Mennige (genannt sind noch Salpetersäure, Mangansäure, Chromsäure, Eisenoxydsalze, Kupfersulfat u. a.) verwendet.

Bei der Darstellung von Chlor wird die Kathode z. B. unten und die Anode darüber in einem umgekehrten Trichter angebracht, der nach unten durch eine, besser zwei Membranen abgeschlossen wird. Die Lösungen strömen und werden so abgeführt, daß sie sich nicht mischen; der Raum zwischen den Membranen wird öfters mit frischer Lösung beschickt.

Das Verfahren ist zwecklos, wenn man ein richtiges Diaphragma hat, und ohne ein solches ist die Vermischung der Flüssigkeiten doch nicht zu vermeiden. In bezug auf das Strömen der Lösungen vgl. Patent Nr. 73651 (S. 25).

Klasse 40, Nr. 39554, **Sprenger,** Dr. M., **Berlin.** Neuerung in der elektrolytischen Zersetzung von Verbindungen des Chlors, Broms oder Jods mit Leicht- oder Schwermetallen. 7. 7. 86.

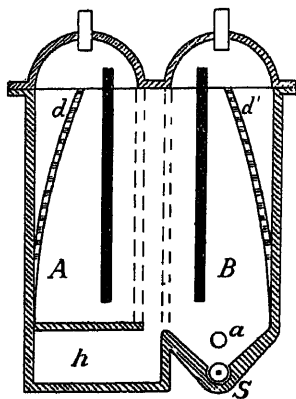
Die Zersetzung soll in geschlossenen Gefäßen im Vakuum oder bei niedrigem Druck erfolgen, um die freiwerdenden Halogene sofort bei der Entstehung zu entfernen und die Wiedervereinigung mit den abgeschiedenen Metallen zu verhindern.

Pumpen für diesen Zweck wird es kaum geben.

Klasse 75, Nr. 46318, **Marx,** J., **Ulm** an der Donau. Verfahren der Elektrolyse von Natron- oder Kalisalzen in Vereinigung mit einem chemischen Fällungsverfahren. 1. 7. 87.

Fig. 8.

Das an der Kathode entstehende Ätzalkali wird durch Kohlensäure als Bikarbonat gefällt und durch die Schnecke *S* (Fig. 8) entfernt; *a* ist das Kohlensäurerohr. Anoden- und Kathodenraum *A*, *B* sind durch ein Flüssigkeitsdiaphragma getrennt; in der Flüssigkeit wird Kalk suspendiert gehalten, der in dem Behälter *h* aufgerührt wird. *d d'* sind gelochte Scheidewände, hinter denen ein Vorrat von festem Salz gehalten wird. — Die Fällung kann auch außerhalb des Zersetzers erfolgen.

Vgl. Patent Nr. 48757 (s. u.).

Klasse 75, Nr. 47592, **Spilker,** W., **Berlin.** Neuerung in der Elektrolyse von Halogenalkalien. 18. 8. 87.

Der Anodenraum enthält außer Alkalichloridlösung Oxydhydrate, Oxychloride, Karbonate oder Bikarbonate der Erdalkalien u. dergl., der Kathodenraum, der durch ein Diaphragma abgetrennt ist, verdünnte Alkalichlorid- oder Alkalilösung. An der Anode entstehen kontinuierlich Hypochlorite oder Chlorate, an der Kathode Alkali. Die Zusätze müssen schlechter leiten als die Chloride, da sonst Sauerstoffentwicklung eintritt.

Die massenhafte Entwicklung von Sauerstoff wird sich nicht vermeiden lassen.

Klasse 75, Nr. 48757, **Marx,** J., **Ulm.** Verfahren der Osmose von gemischten Kali- oder Natronsalzen, Zuckersaft oder Melasse in Verbindung mit einem chemischen

Fällungsverfahren, kombiniert mit Elektrolyse bezw. mit dem unter Patent-Nr. 46318 geschützten Verfahren der Elektrolyse. 25. 10. 87.

Bei der Elektrolyse von Alkalichloriden soll eine Abteilung zwischen den Elektroden mit osmotischen Membranen gebildet werden; in diese diffundieren Ätznatron und Chlor, um Chlorat zu bilden.

Einfacher ist die Elektrolyse ohne Diaphragma.

Klasse 75, Nr. 49627, **Knöfler,** Dr. O., **Spilker,** W., und **Löwe,** C., **Berlin.** Neuerung an Vorrichtungen zur kontinuierlichen elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen. 8. 9. 88.

Bei Batterien von elektrolytischen Apparaten sind die entsprechenden Räume *AA* (Fig. 9) durch Rohre *u* verbunden, die konzentrisch in anderen Rohren *r* liegen, durch die die anderen entsprechenden Räume *BB* verbunden werden. Auf diese Weise können Gase und Flüssigkeiten gemeinsam abgeführt werden.

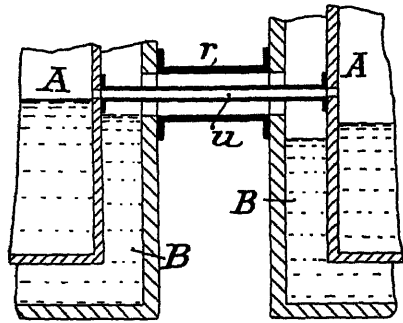



Fig. 9.

Klasse 75, Nr. 53392, **von Klobukow,** Dr. N., **München.** Verfahren nebst Apparat zur Abscheidung von Eisen aus Tonerde-, Erdalkali- und Alkalisalzen auf elektrolytischem Wege. 6. 8. 89.

Um das abgeschiedene Eisen zu amalgamieren und gleichzeitig die Ferrisalze zu Ferrosalzen zu reduzieren, wird eine Kathode *P* (Fig. 10) aus Quecksilber angewendet. *ZZ* sind die Anodenzellen, *R* ein Rührer für die Lösung, während eine mit *R* verbundene gezahnte Holzleiste *D* im Quecksilber rührt.

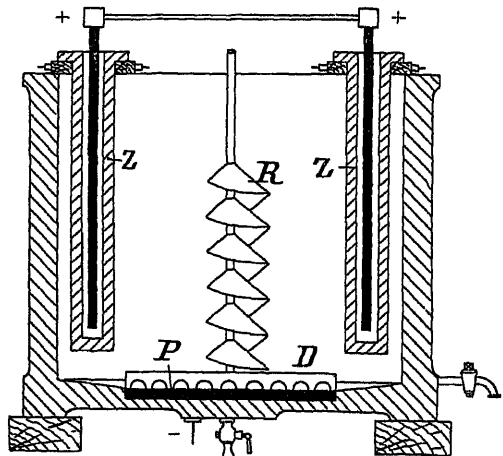



Fig. 10.

Klasse 12, Nr. 53 395, **Nahnsen,** G., **Hannover.** Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizität. 2.10.89.

Um die Einwirkung der Halogene auf das Wasser und damit die Bildung von Halogenwasserstoff- oder Halogensauerstoffverbindungen zu verhindern, werden die Lösungen der Chloride oder Bromide oder der Halogenwasserstoffsäuren auf mindestens 7 Grad, vorteilhaft auf 0 Grad und darunter abgekühlt und während der Elektrolyse auf dieser Temperatur erhalten.

Klasse 75, Nr. 55172, **Spilker,** W., und **Löwe,** C., **Berlin.** Verfahren zur Herstellung von Soda, Pottasche und Chlor auf elektrolytischem Wege. 25. 5. 88.

Eine Reihe von elektrolytischen Bädern wird treppenartig aufgestellt, und zwar so, daß die Kathoden mit den Kathoden-, die Anoden mit den Anodenräumen kommunizieren. Die Kathodenräume sind mit Karbonat-, die Anodenräume mit entsprechender Chloridlösung gefüllt. Wird nun in den Kathodenraum des obersten Bades kontinuierlich ein Strom von Kohlensäure eingeleitet und läßt man gleichzeitig in den Anodenraum des obersten Bades kontinuierlich frische Chloridlösung zufließen, so fließt aus dem untersten Kathodenbade kontinuierlich fertige Karbonatlösung ab, die durch Kristallisieren auf kristallisierte Soda verarbeitet werden kann, während gleichzeitig aus dem verschlossenen Anodenraum des untersten Bades ein dauernder Chlorgasstrom erhalten wird.

Klasse 75, Nr. 57670, **Marx,** J., **Sachsenhausen.** Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Lösungen der Halogenalkalien. 16. 9. 90.

In dem Zersetzungsapparat liegen die Anoden *c* (Fig. 11) oben, die Kathoden *dd* unten und zwar zueinander versetzt. Durch Isolierkörper *b*, *h*, *h* ist dafür gesorgt, daß der Zwischenraum zwischen den Elektroden möglichst eng wird, also möglichst wenig Lösung im Apparat vorhanden ist. *ii* sind die Abzugsrohre für den Wasserstoff, *g* für das Chlor. — Die

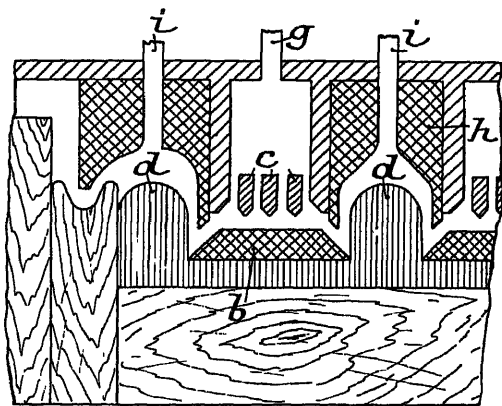



Fig. 11.

Alkalichloridlösung durchfließt im Zickzack den Apparat und geht dann in einen zweiten Apparat, wo sie über eine schiefe Ebene rieselt und mit Kohlensäure behandelt wird. Es entsteht Karbonat und unterchlorige Säure (aus dem Hypochlorit), und diese Lösung wird in einen zweiten Elektrolyseur geschickt usf. Zuletzt wird das Alkali als Bikarbonat gefällt, die Mutterlauge auf den ursprünglichen Salzgehalt gebracht und weiter elektrolysiert.

Klasse 75, Nr. 60755, **Riekmann, A., London.** Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen. 7. 4. 91.

In dem Gefäß *A* (Fig. 12) ist die schrägliegende Anodenzelle *B* angebracht, die am Boden durch ein Diaphragma *r* geschlossen ist, dem von unten die Kathode *s* aus Drahtnetz anliegt. Wegen der schrägen Lage der Kathode kann der Wasserstoff leicht entweichen. Die Flüssigkeit soll in der Anodenzelle höher stehen als außen. Um den Strom auszuschalten, sobald dies nicht mehr der Fall ist, kommuniziert die Zelllösung durch den Heber *m* mit der Lösung in dem besonderen Gefäß *n*, in welchem ein (nicht mitgezeichneter) Schwimmer schwimmt, der den Strom ausschaltet, wenn das Flüssigkeitsniveau in der Zelle und damit auch im Gefäß *n* fällt.

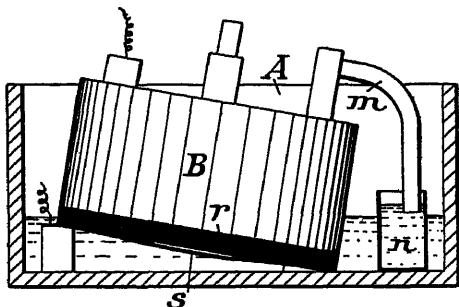



Fig. 12.

Klasse 75, Nr. 61621, **Lyte, F. M., London.** Verfahren zur Darstellung von Alkalikarbonaten und Chlor. 24. 4. 91.

Alkalinitrat wird durch Glühen mit kohlensaurem Kalk in Alkalikarbonat übergeführt; die entweichenden salpetrigen Dämpfe werden durch Luft und Wasser in Salpetersäure verwandelt, durch die Bleiglätte zu Bleinitrat gelöst wird. Dieses wird mit Alkalichlorid zu Chlorblei und Alkalinitrat umgesetzt, von denen das Chlorblei elektrolysiert wird, während das wiedergewonnene Alkalinitrat wie vorher verwendet wird. Das bei der Elektrolyse abgeschiedene Blei wird zu Bleiglätte oxydiert und diese wieder in Nitrat übergeführt usf. — Der Apparat zur Elektrolyse des Chlorbleis ist ein Tiegel aus emailliertem Eisen, in den eine Glocke, gleichfalls

aus emailliertem Eisen, taucht. Die Glocke bildet den Anoden-, der Tiegel den Kathodenraum.

Der Erfinder will die Schwierigkeiten umgehen, die das Ätzalkali an der Kathode macht, aber der Umweg ist allzu kompliziert. Vgl. übrigens das Zusatzpatent Nr. 64542 (s. u.).

Klasse 75, Nr. 62912, **Caustic Soda and Chlorine Syndicate Limited, London.** Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösungen. 10. 4. 91.

Die Kathode bildet ein zylindrisches Gefäß *a* (Fig. 13), das innen, wenn es nicht aus Eisen besteht, mit Kohle *b* gefüttert ist. Die Anode *d* steht auf einer isolierenden Platte *f* (aus Schiefer) und ist von einem Diaphragma umgeben. Dieses wird gebildet durch V-förmige Porzellantröge *j*, deren Zwischenräume *k* mit Asbest oder Specksteinpulver ausgefüllt sind. Die Lösungen werden unten durch Rohre *e* und *m* zugeführt und fließen oben durch Rohre ab. — Der Apparat kann auch ein rechteckiger Kasten sein, der durch Anoden- und Kathodenplatten in mehrere Anoden- und Kathodenräume geteilt ist.

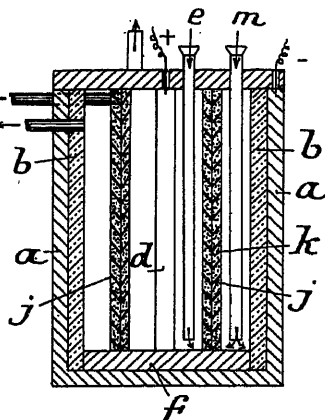



Fig. 13.

Klasse 75, Nr. 64542, **Lyte, F. M., London.** Verfahren zur Darstellung von Alkalikarbonaten und Chlor (Zusatz zum Patent Nr. 61621). 22. 7. 91.

Der nach dem Hauptpatent zum Zersetzen des Alkalinitrats verwendete kohlensaure Kalk wird vorteilhaft durch Eisenoxyd ersetzt. Das hierbei entstehende Alkaliferrat wird durch Auslaugen, am besten mit siedender Natronlauge, in Ferrihydroxyd und Ätznatron zerlegt.

Klasse 75, Nr. 66089, **Hermite, E.,** und **Dubosc, A., Paris.** Herstellung von Alkalikarbonat mittels Elektrolyse. 23.4.92.

Alkalichloridlösung wird in Gegenwart von gelatinöser Tonerde oder Aluminiumchlorid elektrolysiert. Wird die Zersetzungsspannung des Alkalichlorids nicht überschritten, so wird das entstehende Alkalialuminat, dessen Verbindungswärme höher als die von Alkalichlorid

ist, nicht wieder zersetzt werden. — Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Aluminat durch Kohlensäure zerlegt.

Glücklicherweise konnte man Soda schon früher auf einfachere Weise gewinnen.

Klasse 75, Nr. 67754, **Roubertie, J. P., Bordeaux.** Verfahren zur Darstellung von Ätzalkali und Salzsäure durch Elektrolyse von Alkalichlorid. 26. 8. 92.

Der bei der Zersetzung von Alkalichlorid freiwerdende Wasserstoff soll in den Anodenraum geleitet werden, um sich mit dem abgeschiedenen Chlor zu Salzsäure zu verbinden. *C* (Fig. 14) ist der

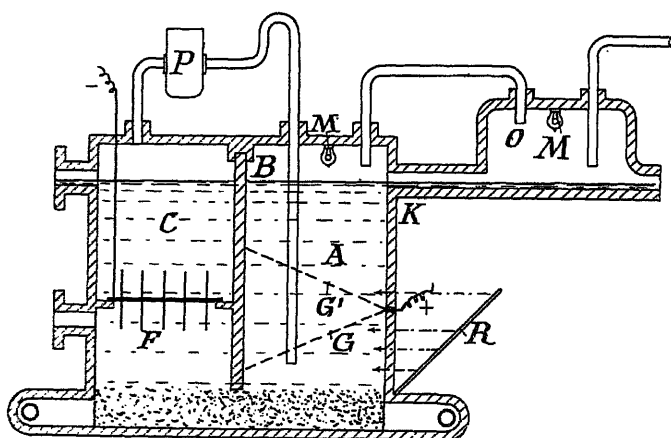



Fig. 14.

Kathodenraum, von wo der Wasserstoff durch eine Pumpe *P* abgesaugt und in den Anodenraum *A* gedrückt wird. Hier steigt er an den schrägen oder trichterförmigen Anoden *G G'* in die Höhe und verbindet sich teilweise mit dem Chlor zu Salzsäure, die bei *K* abfließt. Der Rest der Gase gelangt in die Räume *B* und *O* und unterliegt hier der Einwirkung von Glühlampen *MM* oder anderen Lichtquellen, die ihre Vereinigung bewerkstelligen. Die Reaktion der Gase in der Flüssigkeit kann durch Lichtstrahlen unterstützt werden, die beispielsweise mittels Reflektoren *R* durch die Glaswand des Apparats geworfen werden.

Vgl. Patent Nr. 116411 (S. 33).

Klasse 75, Nr. 69087, **Blackman, H., New York.** Verfahren und Apparat zur Elektrolyse unter gleichzeitiger Zentrifugierung des Elektrolyten. 25. 10. 92.

Der Apparat soll namentlich zur Zersetzung der Chloralkalien in Lösung dienen. Der obere Teil des Mantels *B* (Fig. 15) bildet die Kathode (der untere Teil bei *cc* ist nichtleitend); *EE* ist die Anode. Zwischen beiden erstreckt sich das Diaphragma *K*, das bis über den isolierten Teil von *B* herunterreicht. Bei *i* entweicht der Wasserstoff, bei *L* das Chlor. Der Elektrolyt wird bei *N* zugeführt und bei *P* durch regulierbare Öffnungen abgeschleudert. Die Zentrifuge soll auf der Welle der Dynamo sitzen(!).

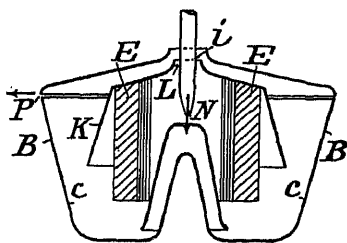



Fig. 15.

So schnell wie die Zentrifuge arbeitet, wird die Elektrolyse wohl nicht folgen können.

Klasse 75, Nr. 69461, **Union Chemical Co., New Jersey.** Apparat zur Elektrolyse wässeriger Kochsalzlösungen. 16. 1. 92.

Um anodische und kathodische Produkte möglichst zu trennen, wird entweder die Zelle *B* (Fig. 16a) nur in ihrem mittleren Teil *d* porös gemacht, während sie bei *c* und *e* glasiert und der als Kathode dienende Behälter bei *f* nichtleitend ist; oder man bringt

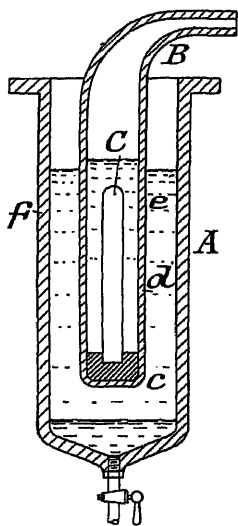



Fig. 16a.

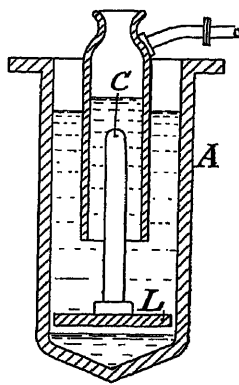



Fig. 16b.

eine nicht bis an die Wände des Behälters *A* (Fig. 16b) reichende Scheidewand *L*, etwa aus Glas, an, auf der die Anode *C* steht. Das Ätznatron sammelt sich über dem trichterförmigen Boden von *A* an und kann von da abgezogen werden.

Klasse 75, Nr. 69780, **Kellner, C., New Market,** Lane Brown Street. Verfahren zur Steigerung der chemischen Energie des Chlorgases. 5. 2. 92.

Trockenes Chlor wird der Wirkung eines hochgespannten Wechselstroms von hoher Periodenzahl oder eines hochgespannten, oft unterbrochenen Gleichstroms unterworfen, indem man den Strom als dunkle Entladung oder in Funken durch das Gas gehen läßt. Zur Ausführung des Verfahrens können im allgemeinen alle Ozonapparate dienen. Sehr zweckmäßig ist die Anordnung einer Anzahl von dünnwandigen, röhren- oder flachtrogförmigen, mit Leitern (Flüssigkeiten, Metallspänen oder dergl.) gefüllten Glaszellen, die in einem gemeinsamen Kasten so angeordnet sind, daß Kanäle für das Durchleiten des Chlors übrig bleiben.

Das so behandelte Chlor soll vorteilhaft für Bleichzwecke und zur Herstellung von Chlorpräparaten zu verwenden sein.

Das Verfahren ist wissenschaftlich nicht begründet und praktisch überflüssig. Vgl. Patent Nr. 99767 (S. 30).

Klasse 75, Nr. 70007, **Kellner, C., Hallein.** Quecksilber-Kathode zur Elektrolyse, insbesondere von Salzen, deren metallische Bestandteile Amalgame bilden. 17. 8. 92.

Die Kathode *B* (Fig. 17) ruht und ist vom Anodenraum durch ein Diaphragma *A* getrennt, das aus porösem Ton oder einer mit gelatinöser Masse getränkten und auf einer gelochten Schieferplatte liegenden Asbestpappe bestehen kann. Um möglichst wenig Quecksilber zu gebrauchen, bringt man im Kathodenraum einen gußeisernen Verdrängerkörper *C* an, an den mit der Schraube *E* das unten offene Reaktionsgefäß *D* befestigt wird. In diesem wird das gebildete Amalgam beispielsweise durch strömendes Wasser zersetzt.

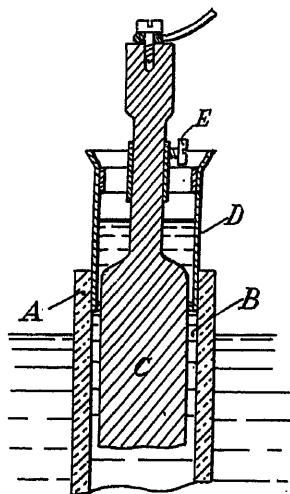



Fig. 17.

Der Hauptfehler dieser Anordnung ist der, daß die Schicht des Elektrolyten, die der Kathode anliegt, an Chlorionen verarmen muß, wodurch die Stromausbeute unzulässig niedrig wird. Der große hydrostatische Druck des Quecksilbers würde außerdem sehr starke Diaphragmen erfordern.

Klasse 75, Nr. 70727, **Faure, C. A., Paris.** Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Ätzalkalien. 8. 9. 92.

Die Anordnung ist folgende: Elektrode aus gebranntem, kohlehaltigem Ton, Koksschicht, poröse Mauer, Elektrolyt, poröse Mauer, Koksschicht, Elektrode usf. (Die Elektroden sind also doppelpolig.) Die Ionen werden in die mit Koks gefüllten Räume geführt und durch den Reibungswiderstand der Mauern an der Wiedervereinigung mit dem Elektrolyten und miteinander verhindert.

Klasse 75, Nr. 71674, **Craney, Th., South Bay, City.** Elektrolytischer Zersetzungsapparat. 20. 9. 92.

Um die Kohlenanode vor der zerstörenden Wirkung des Stromes und z. B. des Chlors möglichst zu schützen, soll sie so gebaut werden, daß die elektrolytische Wirkung auf gewisse abgesonderte Teile der Elektrode beschränkt bleibt. Z. B. besteht die Elektrode aus einem nichtleitenden Rohr *C* (Fig. 18), das mit fest zusammengepreßtem Kohlepulver gefüllt ist, und in ein ebenfalls mit Kohlepulver gefülltes nichtleitendes Gefäß *B* hineinragt, so daß nur die Oberfläche *A* der elektrolytischen Wirkung unterliegt.

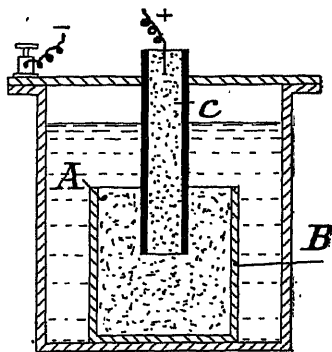



Fig. 18.

Klasse 40, Nr. 72804, **Lyte, F. M., London.** Verfahren zur Gewinnung von reinem Blei, Sulfaten und Chlor. 6. 8. 91.

Bleisulfat wird durch eine kochende Lösung von Alkalichlorid (eventuell unter Zusatz von Chlormagnesium) in Chlorblei verwandelt, das man auskristallisieren läßt. Beim Abkühlen der Mutterlauge scheidet sich Alkalimagnesiumsulfat ab. Silber wird durch Zink gefällt. Das Chlorblei wird elektrolysiert.

Klasse 75, Nr. 73637, **Craney, Th., South Bay, City.** Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen. 28. 12. 92.

Die Stromstärke in den parallel geschalteten Zellen wird durch Widerstände, die den Zellen vorgeschaltet werden, entsprechend dem abnehmenden Salzgehalt der die Zellen ununterbrochen durchfließenden Lösung geregelt.

Diese Maßregel ist unökonomisch und kann schlechte Ausbeuten nicht verhindern. Vgl. übrigens das Zusatzpatent Nr. 78539 (S. 26).

Klasse 75, Nr. 73651, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.** Elektrolyse von Flüssigkeiten. 2. 5. 93.

Der Elektrolyt wird der Zersetzungszelle zwischen den beiden Elektroden so zugeführt, daß er in einer den Elektroden mindestens

gleichen Fläche auf diese zuströmt, und zwar kann die Zuführung durch eine einzige Leitung geschehen und der Strom sich teilen, oder es kann die Lösung für jede Elektrode durch eine besondere Leitung zugeführt werden. Auf der Rückseite der Elektroden wird der Elektrolyt mit den Zersetzungsprodukten abgeführt.

Klasse 75, Nr. 76047, **Hargreaves, I., Farworth-in-Widnesz, Lancaster,** und **Bird,** Th., **Cressington.** Elektrolyse von Salzlösungen. 29. 9. 93.

Das Verfahren beruht im wesentlichen darauf, daß Alkalisalzlösungen (Kochsalz) unter Anwendung eines Diaphragmas zwischen Anode und Kathode elektrolysiert werden, und dabei das kathodische Zersetzungsprodukt (Ätznatron) fortwährend von der Kathode durch einen Dampfstrom, Kohlensäure u. a. Gase entfernt wird. Die Kathode ist zweckmäßig ein Drahtnetz, das dem Diaphragma dicht anliegt. Dieses kann wagerecht oder auch senkrecht angeordnet werden.

Die schädliche Wirkung von Ionenwanderung und Diffusion wird sehr glücklich vermieden, aber mit dem Nachteil, daß Soda statt Ätznatron erhalten wird. Vgl. die Zusatzpatente Nr. 83527 und 88001 und die Patente Nr. 85154, 111289 und 113055 (S. 27, 29, 31, 32).

Klasse 12, Nr. 78146, **Bell,** F., **Schaffhausen.** Vorrichtung zur kontinuierlichen Speisung elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungsapparate. 31. 10. 93.

Die eine Elektrode bildet das senkrechte zylindrische Zersetzungsgefäß, die andere ist in diesem konzentrisch angeordnet und von der ersten durch einen mit beiden konzentrischen Asbestschlauch getrennt. Dieser Schlauch ist nach oben weitergeführt und am oberen Rande nach außen umgekrämpt. Mit dieser Krämpe taucht er in den Elektrolyten, den er also wie ein Lampendocht ansaugt und dem Elektrolyseur zuführt. — Die beiden Elektrodenkammern sind mit Stahlspänen gefüllt.

Klasse 75, Nr. 78539, **Craney,** Th., **Bay-City.** Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen (Zusatz zum Patent Nr. 73637). 9. 5. 93.

Der Apparat dient zur Ausführung des Verfahrens nach Patent Nr. 73637. Ein kastenförmiger Behälter (Fig. 19) enthält z. B. mehrere Anodenglocken, die mit dem unteren Rande in eine den Boden des Kastens bedeckende

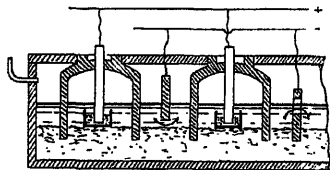



Fig. 19.

poröse Schicht eingelassen sind. Die Kathoden bilden je eine senkrechte Wand zwischen je zwei Anodenglocken, und reichen abwechselnd in die poröse Schicht hinein, so daß der Elektrolyt im Zickzack einmal über und einmal unter den Kathoden durchströmt, ohne (wie beim Hauptpatent) durch die poröse Schicht hindurch zu müssen.

Klasse 75, Nr. 80735, **Hoepfner**, Dr. C., **Gießen.** Elektrolytische Erzeugung von Chlor. 28. 11. 91.

Nach Patent Nr. 30222 soll bei der Elektrolyse von Halogenalkalien die Kathode unter anderm durch Metallsalzlösungen depolarisiert werden. Hierzu kann man Kupferchloridlösungen verwenden, die an der Kathode zu Kupferchlorür reduziert werden. Nach der Oxydation der salzsauren Kupferlösungen an der Luft können sie wieder zur Depolarisation benutzt werden.

Klasse 75, Nr. 81792, **Thofehrn**, H., **Paris.** Elektrolytischer Apparat. 4. 2. 94.

Um in elektrolytischen Zersetzern, in denen die Elektroden übereinander liegen, die Mischung oder Verbindung der von der unteren Elektrode aufsteigenden Gase mit den an der oberen Elektrode entwickelten Gasen zu regeln, wird über der unteren Elektrode ein Schirm angebracht, der einen Teil der Gase abfängt und nach außen leitet.

Klasse 75, Nr. 81893, **Hulin**, P. L., **Modane.** Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden. 12.12.93

Die Elektroden *b*, *c* (Fig. 20) sind porös und bilden gleichzeitig einen Teil der Zellenwandung. Die Lösung sickert nach außen durch, so daß die ausgeschiedenen Stoffe sofort nach der Ausscheidung abgeführt werden und weder untereinander, noch mit dem Elektrolyten reagieren können. Der Druck in der Zelle wird der Stromstärke entsprechend geregelt, so daß die Zersetzungsprodukte in dem Maße abgeführt werden, wie sie entstehen.

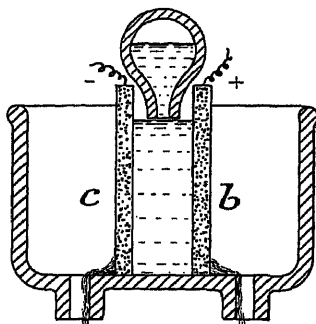



Fig. 20.

Klasse 75, Nr. 83527, **Hargreaves**, J., **Farnworth-in-Widnes, Lancaster**, und **Bird**, Th., **Cressington.** Apparat zur Ausführung

der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen (Zusatz zum Patent Nr. 76047). 23. 12. 93.

Die Zelle E (Fig. 21) enthält die eine Elektrode A, und ist zu beiden Seiten durch die Diaphragmen $B' B'$ begrenzt. Diesen liegen außen die durchbrochenen Elektroden BB an. Mehrere solche Zellen können zusammengesetzt werden unter Schaffung von Zwischenräumen DD, in die Flüssigkeiten oder Dampf eingeführt werden können, um die Zersetzungsprodukte abzuspülen.

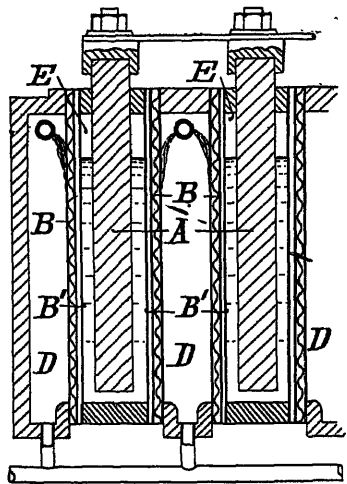



Fig. 21.

Klasse 75, Nr. 83565, **v. Knorre**, Dr. G., **Charlottenburg**, u. **Pückert**, Dr. M., **Berlin**. Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure. 9. 2. 95.

Bei der Elektrolyse von schwacher Salzsäure entsteht an der Anode sehr viel Sauerstoff anstatt Chlor. Dies kann durch Zusatz von Chloriden, die Hypochlorite bilden (Kochsalz), verhindert werden. Die sich bildenden Hypochlorite werden durch Salzsäure unter Chlorentwicklung zersetzt.

Ein Bedürfnis, Salzsäure zu elektrolysieren, lag noch nie vor.

Klasse 75, Nr. 84547, **Bein**, Dr. W., **Berlin**. Verfahren zur Elektrolyse. 22. 10. 93.

Bei der Elektrolyse von Lösungen (gedacht ist besonders an Chloralkalien) ohne Anwendung von Diaphragmen werden die Elektroden so angeordnet, das keine Vermischung der Zersetzungsprodukte durch Aufsteigen oder Herabsinken infolge Änderung des spezifischen Gewichts eintreten kann, also die Elektrode, an der die spezifisch schwereren Produkte auftreten, unten, die andere oben. Die Elektrolyse wird nur so lange fortgesetzt, als noch eine unveränderte Trennungsschicht vorhanden ist, und dann werden die Lösungen durch eine dazwischen geschobene Scheidewand getrennt.

Das Verfahren kann sich mit den sogenannten Glockenverfahren nicht messen. Vgl. Patent Nr. 107917.

Klasse 75, Nr. 85041, **Kellner**, Dr. C., **Hallein**. Verfahren zur Ausscheidung des Natrons aus der bei der Elektrolyse

von Kochsalzlaugen erhaltenen Kathodenflüssigkeit. 25. 12. 94.

Die Kathodenflüssigkeit läßt man in einem Turm an Drahtseilen oder Ketten herunterfließen, während ihr gereinigte Feuergase entgegenströmen. Dadurch wird das Wasser verdampft und das Ätznatron in Form von Soda ausgeschieden.

Klasse 75, Nr. 85154, **Hargreaves**, J., **Farnworth-in-Widnesz**, und **Bird**, Th., **Cressington**. Herstellung von Diaphragmenelektroden für elektrolytische Zwecke. 29. 9. 93.

„Diaphragmenelektroden" für die Ausführung des Verfahrens nach Patent Nr. 76407 werden gewonnen, indem man die breiförmige Diaphragmenmasse auf die durchbrochene Metallelektrode aufträgt und dann erhärten läßt.

Klasse 75, Nr. 87676, **Carmichael**, H., **Malden**. Elektrolytischer Zersetzungsapparat. 25. 4. 94.

Bei der Elektrolyse von Kochsalz liegt die Kathode unten, die Anode oben und zwischen beiden das (zweckmäßig umgekehrt-dachförmige) Diaphragma. Ein unterhalb der Anode sich hinstreckendes Rohr mit Öffnungen an der Oberseite führt frischen Elektrolyten entgegen der Diffusionsrichtung der Zersetzungsprodukte zu; außerdem wird durch ein unmittelbar über dem Diaphragma liegendes Rohr das hindurchdiffundierte Alkali ab- und in den Kathodenraum zurückgeführt.

Klasse 75, Nr. 87735, **Baldo**, G. B., **Triest**. Verfahren zur Darstellung von Chlor und Salzsäure durch Elektrolyse von Meerwasser, Salzsole und ähnlichen ein Gemenge von Chlorid und Sulfat enthaltenden Lösungen. 11. 10. 95.

Die bei der Elektrolyse von Meerwasser erhaltene Anodenflüssigkeit, die Chloride, Sulfate und freie Schwefelsäure enthält, wird fraktioniert destilliert, wobei auf die ersten drei Viertel des Destillates verzichtet wird. Der trockene Destillationsrückstand wird zur Gewinnung von Salzsäure geglüht.

Klasse 75, Nr. 88001, **Hargreaves**, J., **Farnworth-in-Widnesz**, und **Bird**, Th., **Cressington**. Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen; 2. Zusatz zum Patent Nr. 76047. 23. 12. 93.

Die elektrolytische Zelle wird auf der einen Seite durch eine freiliegende, durchbrochene Anode und auf der anderen Seite in der durch das Hauptpatent bekannten Weise durch eine ebensolche Kathode begrenzt. Mehrere solche Zellen können, wie im Zusatz-

patent Nr. 83527 angegeben, zu einem Apparat vereinigt werden. Die freiliegenden Kohlenelektroden können auf der dem Diaphragma anliegenden Fläche gezahnt sein; in die hierdurch gebildeten Zwischenräume wird zweckmäßig Wasser oder Dampf eingeführt, um die Zersetzungsprodukte wegzuwaschen.

Klasse 75, Nr. 91204, **Sauer**, A., **Köln** am Rhein. Waschapparat für Amalgam. 5. 3. 96.

In dem mit Wasser gefüllten Behälter *A* (Fig. 22) wird ein Kasten *B* auf- und abbewegt, der sich in seiner untersten Stellung mit Amalgam *E* füllt. Vom Boden des Behälters *A* steigen Stäbe *D* auf, die durch Löcher von etwas größerem Durchmesser im Boden des Kastens *B* hindurchragen. Durch die engen ringförmigen Lücken fließt das Amalgam fein verteilt aus.

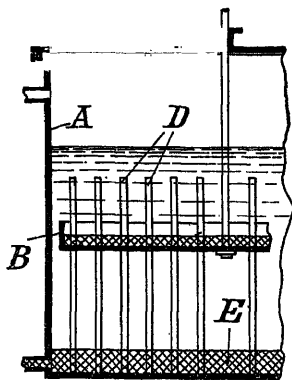



Fig. 22.

Klasse 75, Nr. 99767, **Sinding-Larsen**, A., **Christiania.** Verfahren zur Abschwächung der Reaktionsfähigkeit des elektrolytisch dargestellten Chlors. 12. 1. 98.

Elektrolytisch dargestelltes Chlor soll reaktionsfähiger sein als gewöhnliches Chlor und aus Kalk Sauerstoff vertreiben ($Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaCl_2 + H_2O + O$). Deshalb soll es sich nicht zur Darstellung von Chlorkalk eignen. Um es in gewöhnliches Chlor zu verwandeln, wird es auf 700 bis 800 Grad erhitzt, nachdem es vorher getrocknet war, und dann wieder abgekühlt.

Anderen ist das Chlor nicht reaktionsfähig genug. Vgl. Patent Nr. 69780 (S. 24).

Klasse 12, Nr. 104900, **Solvay & Cie., Brüssel.** Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathode. 19. 3. 98.

Das Amalgam aus Kalium oder Natrium und Quecksilber fließt am Ende des Apparates über eine Brücke oder Überlaufwand ab, während das frische Quecksilber am anderen Ende an einer unter dem Niveau der Quecksilberschicht im Apparat gelegenen Stelle zufließt. Dadurch wird erreicht, daß im

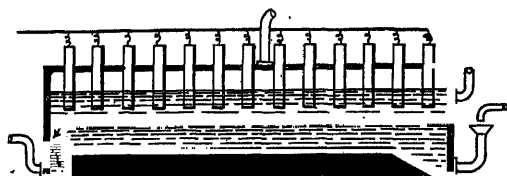



Fig 23.

wesentlichen nur Amalgam weiterbewegt wird und abfließt. Man kann den Elektrolyten in derselben Richtung wie das Amalgam strömen lassen und so dessen Bewegung unterstützen (Fig. 23 S. 30).

Klasse 75, Nr. 104910, **Moog**, Dr. B., **Raab**. Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Anreicherung von Pottaschelaugen auf elektrolytischem Wege. 23. 6. 98.

Rohe Pottaschelaugen, z. B. aus Schlempekohle, sollen mit Alkali angereichert und gleichzeitig von Verunreinigungen (Salzen) befreit werden, indem man sie in den Kathodenraum einer Zelle bringt, deren Anodenraum ein geeignetes Kalisalz enthält, und elektrolysiert. Das eingeführte Ätzkali kann durch Einleiten von Kohlensäure in den Kathodenraum in Pottasche übergeführt werden.

Richtiger würde es sein, den Laugen elektrolytisches Ätzkali zuzusetzen.

Klasse 12, Nr. 105298, **Schmalhausen**, H., **Duisburg**. Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse. 26. 11. 97.

Zwischen dem Diaphragma und der Kathode, die einen ganz geringen Zwischenraum zwischen sich lassen, soll ein endloses Band aus weichem, porösem Stoff ununterbrochen hindurchbewegt werden und so die Zersetzungsprodukte mitnehmen, die dann außerhalb des Zersetzers durch Walzen oder dergl. ausgepreßt werden. Man kann auch die Kathoden in Form von Stäben, die die Richtung der Bewegung des Bandes haben, dem Diaphragma unmittelbar anliegen lassen und das Band auf der Außenseite der Kathoden hinbewegen.

Klasse 12, Nr. 107917, **Bein**, Dr. W., **Berlin**. Gasabzugsvorrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden. 19. 4. 98.

Der Apparat beruht auf dem Prinzip des Patents Nr. 84547 (S. 28). Die unteren Elektroden sind in der Flüssigkeit von einem schrägliegenden Rahmen überdeckt, der mit Pergament, Asbest oder dergleichen belegt wird. Hierdurch werden die von der unteren Elektrode aufsteigenden Gasblasen von der Trennungsschicht und der anderen Elektrode abgelenkt. Der zersetzte Elektrolyt wird an der oberen und unterhalb der unteren Elektrode abgezogen und der frische in die Mittelschicht zugeführt.

Klasse 12h, Nr. 111289, **Hargreaves**, J., **Farnworth-in-Widnesz**. Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen. 20. 10. 98.

Ein Drahtnetz wird zunächst mit einem nur vorübergehend haltbaren Material, z. B. Ton oder Papier oder einer löslichen Substanz, überzogen; darauf kommt eine harte und dichte Schicht (Portlandzement) und endlich eine Decke von weichem, porösem Stoff, z. B. Asbest oder Schlackenwolle. Am besten hat sich ein Material aus Asbest und Kalk, das durch Wasserglas gehärtet wird, bewährt. Die Schicht aus vorübergehend haltbarem Material wird nachher entfernt, so daß die Kathode leicht umspült werden kann.

Klasse 121, Nr. 113055, **Hargreaves, J., Farnworth-in-Widnesz.** Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. 19. 1. 99.

Um die Drahtnetze, die nach Patent Nr. 76047 die Kathoden bilden, besser an die Diaphragmen zu drücken und Dampf und Kohlensäure wirksam gegen die Kathode zu führen, werden im Kathodenraum zwischen der äußeren Wand und den Kathoden Streifen aus Kupfer oder anderem passenden Metall angebracht, die auf die Kathode zu schräg nach unten gerichtet sind und deren Enden gezahnt sind, um dem Dampf usw. freien Durchtritt zu gestatten. Die Streifen werden in eine auf der äußeren Wand angebrachte Zementschicht eingebettet (Fig. 24).

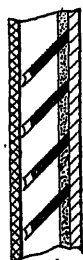



Fig 24.

Klasse 12h, Nr. 114391, **Eycken, R., Lille, Leroy, Ch., Wasquehal,** und **Moritz, R., Lille.** Zum Aufbau elektrolytischer Elektroden geeignetes Elektrodensystem. 20. 7. 99.

Die Elektrolyseure (z. B. für Chlornatriumlösung) sollen filterpressenartig zusammengebaut werden. Die einzelnen Elemente sind flache Kästen *A*, *B* (Fig. 25), zwischen die ein Diaphragma *D* geklemmt wird. *c*, *c'* sind Kanäle für die Zuführung, *b*, *b'* für die Abführung der Flüssigkeiten und Gase, *g* ist die Kathode, *g'* die Anode. Es sollen Lösungen mit 100 g NaOH im Liter mit einer Ausbeute von 320 g für die Kilowattstunde erhalten werden.

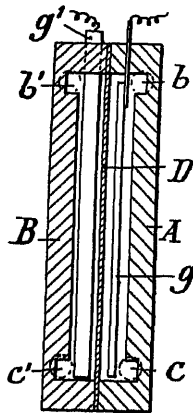



Fig. 25.

Klasse 121, Nr. 115677, **von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle** b. Basel. Verfahren zur Reinigung von Salzsole. 10. 5. 99.

Um den Gips zu entfernen, elektrolysiert man beispielsweise 1 cbm Sole 10 Stunden lang mit 230 Ampère und leitet Kohlensäure

ein. Es wird Chlor entwickelt und der Kalk als kohlensaurer Kalk niedergeschlagen.

Vgl. das folgende Patent.

Klasse 12 l, Nr. 115678, **von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle** b. Basel. Verfahren zur Reinigung von Salzsole. 10. 5. 99.

Auf dieselbe Weise wie der Kalk nach Patent Nr. 115677 soll auch Magnesia ausgeschieden werden, indem man entsprechend länger elektrolysiert.

Klasse 12 l, Nr. 116411, **Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electrochimique „Volta", Genf.** Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. 21. 3. 99.

Die Chlorsauerstoffverbindungen, die sich infolge sekundärer Reaktionen im Anodenraume (bei der Elektrolyse der Chloralkalien) bilden, sollen durch Salzsäure zerstört werden, die durch Verbrennen eines Teiles des Wasserstoffes in einer Atmosphäre aus dem gleichzeitig entwickelten Chlor erzeugt wird.

Zu diesem Zweck wird durch eine auf die Kathodenzelle aufgesetzte Glocke ein Teil des Wasserstoffes aufgefangen, in einen Glaszylinder geleitet, der von dem Chlorstrom durchströmt wird, und hier verbrannt. Die Salzsäure wird durch ein Röhrchen aus der Verbrennungskammer in die (zirkulierende) Anodenflüssigkeit gesaugt.

Die Wasserstoff- und daher auch die Salzsäuremenge ist, wie es auch sein soll, der jeweiligen Stromstärke proportional.

Die Selbstregulierung wird schwerlich eintreten, so daß man besser fertige Salzsäure zum Zusetzen verwendet. Vgl. Patent Nr. 67754 (S. 22).

Klasse 12 l, Nr. 120687, **Wunder, J., Nürnberg.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen bezw. von Alkalisilikat neben Chlor oder Chlorschwefelverbindungen. 2. 12. 99.

Mischungen der Alkalimetallchloride mit Eisenoxyd, Manganoxyden, Kobaltoxyd, Nickeloxyd ohne oder mit Zusatz von Sulfaten, oder Mischungen der Chloralkalien mit Kieselerde und einem Sulfat werden bei der Schmelztemperatur der Chloralkalien einem Strom ausgesetzt, der zur Zersetzung derselben in Chlor und Alkalimetalle unzureichend ist.

Klasse 12 l, Nr. 121931, **Schollmeyer, G., Dessau.** Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes. 3. 3. 00.

Es ist bekannt, daß Kohle durch Behandlung mit Salpetersäure in Ätzalkalien löslich wird.

Es sollen daher solche Lösungen von Kohle in Ätzalkalien in einer positiven Zelle elektrolysiert werden, wodurch das Ätzalkali in Karbonat übergeht. Man kann auch Ätzalkalien unter Verwendung von Kohleanoden, die mit Salpetersäure behandelt sind, elektrolysieren, oder man kann Lösungen von Halogenalkalien mit ebensolchen Kohlekathoden der Elektrolyse unterwerfen, in allen Fällen erhält man Karbonate.

Man erhält zunächst eine braune Soda oder Pottasche, die aber beim Kalzinieren weiß wird.

Das Verfahren soll einfacher als das Le Blanc-Verfahren und besser (!) als das Ammoniaksodaverfahren sein, weil es keine Kalkrückstände gibt.

Der Erfinder vergißt, daß das meiste Ätznatron erst aus Soda hergestellt wird. Übrigens kann man Ätznatron einfacher durch Heizgase karbonisieren.

Klasse 12 l, Nr. 121932, **Cohn**, H. A., **Paris**, und **Geisenberger**, E., **Chêne-Bourg.** Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. 4.4.00.

Eine Chloralkalilösung (22 Grad Bé) wird bei so tiefer Temperatur (—30 bis —38 Grad) elektrolysiert, daß das Alkali in Kristallen ausfällt.

Der Apparat besteht aus einem rotierenden Zylinder, dessen Innenfläche die Kathode bildet. Dem unteren Teil der Innenfläche stehen die Anoden gegenüber, über die sich ein Gefäß aus Glas oder dergl. zum Auffangen des Chlors wölbt. Bei seiner Drehung streift der Zylinder die an ihm abgeschiedenen Kristalle an einem an seinem obersten Punkte angebrachten Messer ab und sie fallen in einen darunter befindlichen Trichter.

Die Spannung würde bei —30 Grad wahrscheinlich doppelt so hoch sein wie in der Siedehitze. Dazu kommen die enormen Kosten der Kühlung.

Klasse 12 l, Nr. 133186, **Brochet**, André, und **Ranson**, Georges, **Paris.** Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege. 6. 8. 01.

Als Kathodenflüssigkeit dient Alkalichloridlösung, als Anodenflüssigkeit eine Lösung von Alkalichlorid und wenigstens 130 g Alkalisulfid im Liter.

Wenn kein Chlor gewonnen wird, ist die elektrolytische Darstellung von Ätzalkalien zu teuer.

Klasse 121, Nr. 141187, **Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt.** Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. 17. 1. 00.

Der Apparat besteht aus einem Bade, in welchem die oben geschlossenen und unten offenen Anodenzellen angebracht sind; die Kathoden befinden sich seitlich und außerhalb dieser Zellen. Die Anodenkörper füllen die Anodenzellen so vollständig aus, daß der Raum über den Anoden, in den der frische Elektrolyt zugeführt wird, mit dem Raum unter den Anoden nur durch enge Spalte kommuniziert. Hierdurch wird erreicht, daß der frische Elektrolyt mit der ärmeren Anodenlauge durch die aufsteigenden Chlorblasen gleichmäßig und innig vermischt wird.

Eine Ausführungsform des berühmt gewordenen „Glockenverfahrens“.

Klasse 121, Nr. 142245, **Kommandit-Gesellschaft i. Fa. „Salzbergwerk Neu-Staßfurt und Theilnehmer“, Zscherndorf** b. Bitterfeld. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen. 13. 12. 98.

Die Anode liegt horizontal in einer Glocke, zu deren Seiten die Kathoden angeordnet sind. Um eine unregelmäßige Ausbreitung der Kathodenlauge zu verhindern, wird sie an mehreren, symmetrisch an den Apparat verteilten Ausflußöffnungen abgeleitet.

Vgl. Patente Nr. 84547 (S. 28) und 141187 (s. ob.).

Klasse 121, Nr. 144392, **Cuénod**, H., und **Fournier**, Ch., gen. **Mongin, Genf.** Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien. 22. 12. 01.

Zwischen der Anoden- und der Kathodenzelle befindet sich eine Mittelzelle, in der der Elektrolyt unter Zusatz von Metallsuperoxyden erhitzt wird. Dadurch wird aus den von beiden Seiten eindringenden kathodischen und anodischen Zersetzungsprodukten Alkalichlorid zurückgebildet. Die Höhenunterschiede der Flüssigkeitssäulen werden so bemessen, daß die Zersetzungsprodukte gerade im richtigen Verhältnis zueinander eindringen, um sich abzusättigen. — Zum Beispiel läßt man die Kathodenflüssigkeit nacheinander durch mehrere Zellen strömen, so daß der Alkaligehalt sukzessive zunimmt, und reguliert dementsprechend den hydraulischen Gegendruck in den Mittelzellen. Auch kann man die Kathodenflüssigkeit in mehrere übereinander liegende Flüssigkeitssäulen zerlegen und die frische Lösung oben zu-, die alkalische unten abfließen lassen und dementsprechend den Druck in den Mittelzellen nach unten hin wachsen

lassen. Endlich kann man die porösen Diaphragmen nach untenhin stärker werden lassen.

Solche Mittelzellen sind sehr wirksam, ein gutes Diaphragma tut aber dieselben Dienste.

Klasse 12h, Nr. 146101, **Cuénod**, H., und **Fournier**, Ch., gen. **Mongin, Genf.** Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle. 20. 12. 01.

Eine Reihe von Scheiben aus porösem Stoff (Asbest) ist so durchbohrt, daß beim Aufeinanderlegen und Zusammenpressen der Scheiben ein zentraler Kanal, der beispielsweise den Anodenraum bildet, und eine Reihe von peripher verteilten Kanälen entsteht, die insgesamt die Mittelzelle bilden. Der Asbestzylinder steht in einem eisernen Mantel und der Zwischenraum zwischen beiden bildet z. B. den Kathodenraum.

Klasse 12n, Nr. 156354, **Granier**, Henri Michel, **Asnières.** Verfahren zur Darstellung von reinem Kupfersulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Ätzalkali und Salzsäure mit Hilfe der Elektrolyse. 16. 4. 03.

Der Elektrolyt besteht an der Kathode aus einer Lösung von Alkalichlorid, an der Anode aus einer Kupferchlorür enthaltenden Lösung von Alkalichlorid. An der Kathode bildet sich Alkalihydroxyd, während das gelöste Kupfer in unlösliches Kupferchlorür übergeht. Dieses wird auf bekannte Weise in Kupfersulfat verwandelt.

b) Mit Quecksilberkathode.

Klasse 12, Nr. 64409, **Atkins**, G. J., **Tottenham.** Verfahren zur Darstellung von Alkali- bezw. Erdalkalimetallen und der Hydroxyde derselben aus den entsprechenden Salzen mittels Elektrolyse unter Anwendung von Quecksilber als Kathode. 7. 10. 91.

Um die schädlichen Wirkungen der Polarisation zu vermeiden, läßt man bei der Elektrolyse geeigneter Salzlösungen Quecksilber über die amalgamierte Kathode kontinuierlich hinwegfließen, so daß das ausgeschiedene Metall und der Wasserstoff fortwährend entfernt werden. In Fig. 26a ist *A* die amalgamierte Kathode, *B* die zylindrische Anode, *C* ein Sack, der diese einhüllt, *D* das Zuführungs- und *E* das Abführungsrohr für das Quecksilber, das an

der Kathodenwand herunterrieselt. In Fig. 26 b bildet ein über die Walzen *G* und *H* geführtes endloses Kupferband die Kathode.

Vgl. das folgende Patent Nr. 67581.

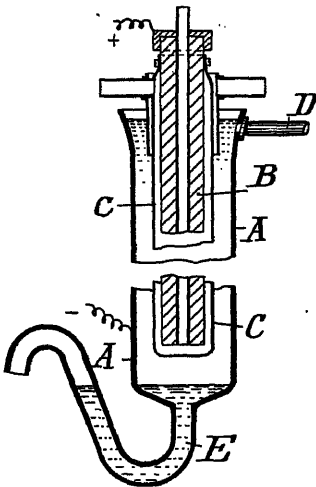
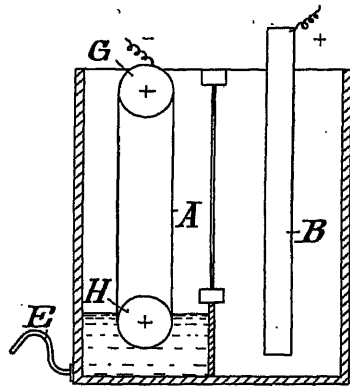



Fig. 26a. Fig. 26b.

Klasse 75, Nr. 67851, **Hermite**, E., und **Dubosc**, A., **Paris.** Neuerung in dem durch Patent Nr. 64409 geschützten Verfahren zur Elektrolyse von Alkali- bezw. Erdalkalisalzen. 26. 4. 92.

Quecksilber fließt, durch Ausflußspitzen fein verteilt, aus dem Verteiler *G* über die trichterförmige Kathode *NN* herab, der die

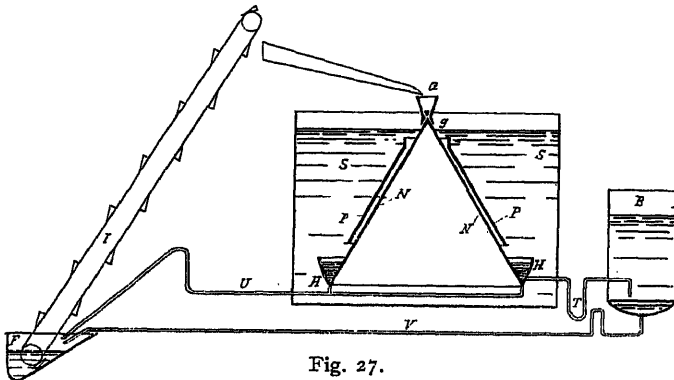



Fig. 27.

Anoden *PP* gegenüberstehen. Der untere Rand des Trichters, ist umgekrämpt und bildet so eine Rinne *HH*, in der sich Amalgam und Quecksilber ansammeln. Ersteres wird durch das Rohr *T* in den Zersetzer *B* abgezogen, das Quecksilber durch das tiefer ange-

setzte Rohr U in den Sumpf eines Schöpfwerkes, das den Verteiler G speist. Durch das Rohr V läuft auch das regenerierte Quecksilber nach dem Schöpfwerk. Die Oberfläche des Trichters NN ist natürlich amalgamiert.

Klasse 75, Nr. 73224, **Kellner,** Dr. C., **Hallein.** Verfahren zur Verminderung der bei gewissen elektrolytischen Prozessen erforderlichen Energie. 17. 8. 92.

Das Verfahren betrifft insbesondere die Zersetzung von Halogenalkalien mittels Quecksilberkathode. Das hierbei gebildete Amalgam soll gleichzeitig in einer anderen Zelle als Anode wirken, indem ihm in dieser Zelle eine Kathode gegenübergestellt wird. Die elektrische Energie dieses Amalgam-Elements soll nutzbar gemacht werden.

Klasse 75, Nr. 73304, **Vautin,** C. Th. J., **London.** Quecksilberkathode für elektrolytische Zellen. 18. 4. 93.

Um bei der Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathode das Quecksilber in innige Berührung mit dem Elektrolyten bei geringem Widerstande für den Strom zu bringen, wird das Metall nicht durch ein Ton-Diaphragma oder dergleichen vom Elektrolyten getrennt, sondern durch ein engmaschiges Sieb aus isolierendem Stoff. In der Figur 28 ist D die Kammer, auf deren Siebboden das Quecksilber oder Amalgam ruht. Die Kammer enthält das Wasser für die Zersetzung des Amalgams und taucht in den Elektrolyten C, in dem sich die Anoden befinden.

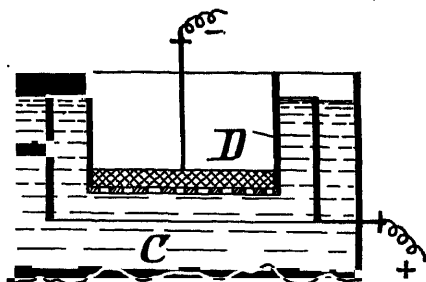



Fig. 28.

Klasse 75, Nr. 77064, **Castner,** H. Y., **London.** Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung von Quecksilberelektroden. 7. 6. 93.

Die Zelle ist in verschiedene Abteilungen geteilt (Fig. 29), die durch Quecksilber oder Amalgam am Boden kommunizieren. Das in der einen Abteilung erzeugte Amalgam (Natriumamalgam) wird in einer anderen Abteilung zerlegt (durch Wasser in

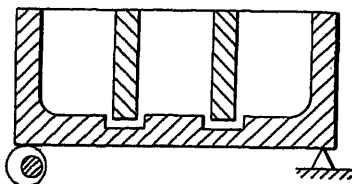



Fig. 29.

Ätznatron und Quecksilber). Der Hin- und Hertransport des Quecksilbers und des Amalgams geschieht durch Kippen der Zelle, die z. B. mit dem einen Ende auf Schneiden, mit dem andern auf Exzentern ruht.

Klasse 75, Nr. 78906, **Sinding-Larsen**, A., **Christiania.** Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode. 16. 12. 93.

Um dem Amalgam für die schnelle Zersetzung eine große Oberfläche zu geben, läßt man einen Metallkörper, der vom Amalgam benetzt wird (Eisen) ständig durch dieses und durch die Zersetzungsflüssigkeit (Wasser) hindurchgehen. Der Metallkörper kann z. B. eine zylindrische Trommel mit wagerechter Achse sein, die in einem mit Wasser gefüllten Gehäuse rotiert. Auf dem Boden des Gehäuses befindet sich das Quecksilber, und in dieses taucht mit einer unteren Öffnung der Elektrolyseur.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 83539 (S. 40) und das Patent Nr. 89254 (S. 41).

Klasse 75, Nr. 80212, **Kellner**, Dr. C., **Wien** und **Hallein.** Apparat zur Elektrolyse mittels ruhender Quecksilberkathode. 23. 10. 94.

Der Boden des Gefäßes *B* (Fig. 30) ist durchlocht und durch das Loch ragt von unten die Anode *D* in die Glocke *E*, die das Loch überdeckt. Durch Verschieben der Glocke *E* gelangt das Quecksilber, das auf dem Boden von *B* angebracht ist und durch einen Rand b^1 verhindert wird, aus dem Loch auszufließen, abwechselnd in den Raum unter der Glocke oder wird von der Glocke freigegeben. Da sich immer ein Teil des Quecksilbers unter der Glocke befindet, so kann die Elektrolyse ununterbrochen von statten gehen.

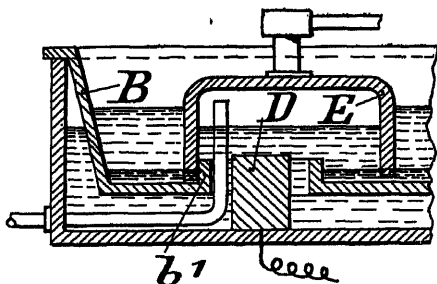



Fig. 30.

Klasse 75, Nr. 80300, **Kellner**, Dr. C., **Wien.** Verfahren zur gleichzeitigen elektrolytischen Gewinnung von Chlor, Natriumhydroxyd und Ammoniak. 14. 7. 93.

Das elektrolytisch erhaltene Natriumamalgam wird durch heiße Salpeterlösung zersetzt, wobei neben Quecksilber Ätznatron und Ammoniak erhalten werden. Zweckmäßig läßt man das Amalgam

in dünner Schicht einen schrägen gewellten Boden hinabfließen, wobei noch elektrische Kraft gewonnen werden kann, indem man das Amalgam zur Anode eines galvanischen Elementes macht.

Für die Umwandlung von Salpeter- in Ammoniakstickstoff liegt bisher kein Bedürfnis vor.

Klasse 75, Nr. 83539, **Sinding-Larsen**, A., **Christiania**. Vorrichtung zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode (Zusatz zum Patent Nr. 78906). 28. 9. 94.

In dem inneren Gehäuse *G* (Fig. 31) befindet sich die Reaktionsflüssigkeit (Wasser) und die amalgamierte Trommel *A*. Der Behälter *G* ist unten durchbrochen und der Durchbrechung gegenüber be-

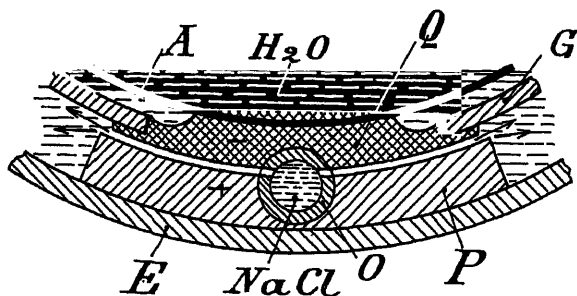



Fig. 31.

findet sich die als Becken ausgebildete Anode *P*. In diesem Becken befindet sich das Quecksilber, wird jedoch durch den Elektrolyten, der durch ein geschlitztes Rohr *O* herausgepreßt wird, außer Berührung mit der Anode gehalten. Im übrigen berührt das Quecksilber durch die Durchbrechung von *G* hindurch die Trommel *A*, und das entstehende Amalgam steigt zu dieser auf.

Klasse 75, Nr. 85360, **Kellner**, Dr. C., **Hallein** und **Wien**. Elektrolyse von Salzlösungen mittels bewegter Quecksilberkathode. 15. 12. 94.

Das Quecksilber fließt in schmalen Streifen abwechselnd zuerst durch den Elektrolysierraum, in welchem es die Kathode bildet, und dann durch den Amalgamzersetzungsraum, wo das Amalgam unter Bildung z. B. von Ätznatron zerlegt wird. Beispielsweise kann das Quecksilber in Rinnen herunterfließen, die spiralförmig teils auf der Innen-, teils auf der Außenfläche einer zylindrischen Wand derart verteilt sind, daß das Metall zunächst eine innen liegende Rinne durchfließt, hierauf durch einen Schlitz in der Wand nach

außen tritt, hier eine andere Rinne durchläuft, dann durch einen Schlitz nach innen tritt usf.

Klasse 75, Nr. 86567, **Kellner**, Dr. C., **Wien.** Verfahren zur Elektrolyse von Metallsalzen, deren elektropositiver Bestandteil mit Quecksilber Amalgam bildet. 5. 7. 95.

Das in den Zersetzungszellen erhaltene Amalgam fließt zunächst in Kipptröge, von denen es in die Amalgamzerlegungszellen entleert wird, die also räumlich und elektrisch von den Zersetzungszellen isoliert sind. In den Zerlegungszellen steht das Amalgam besonderen Elektroden gegenüber, und aus dieser Kombination kann Strom gewonnen und zur Leistung äußerer Arbeit benutzt werden. Sind die Amalgame schwer zerlegbar, so können sie durch einen besonderen Strom zerlegt werden. — Das wieder abgeschiedene Quecksilber wird in die Zersetzungszellen zurückgepumpt.

Klasse 75, Nr. 88230, **Castner**, H. Y., **London.** Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen. 14. 9. 92.

Zwei Zellen sind durch eine nichtleitende Wand getrennt, außer am Boden, wo sie durch eine Schicht Quecksilber kommunizieren. Die eine Zelle enthält das zu zersetzende Salz (Kochsalz) und die Anode, die andere Wasser oder Alkalilösung und die Kathode. In der ersten Zelle bildet sich Chlor und Alkaliamalgam, und dieses letztere wird z. B. durch einen Rührer beständig in die zweite Zelle gebracht, wo es von Alkalimetall befreit wird. Das Quecksilber kehrt dann in die erste Zelle zurück.

Da die Natriumausbeute nicht ganz 100 Proz. ist, so muß der Strom in der ersten Zelle stärker sein als in der zweiten, sonst würde sich in dieser Quecksilber oxydieren. Daher erhält die erste Zelle einen Zusatzstrom, oder die zweite wird zeitweilig ausgeschaltet.

Klasse 75, Nr. 89254, **Sinding-Larsen**, A., **Christiania.** Elektrolytischer Zersetzungsapparat zur Ausführung des durch Patent Nr. 78906 geschützten Verfahrens der Elektrolyse mit Quecksilberkathode. 21. 1. 96.

Mit dem Elektrolyseur ist durch einen Kanal der Amalgamzersetzer verbunden, in welchem eine aus spiralförmig gebogenen Blechen gebildete Trommel rotiert. Diese nimmt das Amalgam mit und gibt das Quecksilber an eine Rinne ab, durch die es in den Elektrolyseur zurückläuft. Die Waschflüssigkeit wird der Trommel durch eine hohle Welle zugeführt.

Klasse 75, Nr. 89902, **Störmer**, F., **Christiania.** Apparat zur Elektrolyse mit Quecksilberkathode. 8. 12. 94.

Um die Wiederzersetzung des auf der Quecksilberkathode gebildeten und obenauf schwimmenden Amalgams zu vermeiden, wird in Quecksilber gerührt, z. B. mit einer wagerechten durchlochten Platte, die durch eine Exzenterstange auf- und abbewegt wird. Dabei darf die Oberfläche nicht zu heftig bewegt und durchbrochen werden.

Klasse 75, Nr. 90637, **Koch**, Dr. A., **Dresden.** Elektrolytischer Apparat zur Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. 22. 11. 97.

Unter der Glocke *B* (Fig. 32) die über die Quecksilberkathode gestülpt ist (die punktierte Linie bedeutet das Quecksilberniveau) befindet sich eine Streichbahn *C*, auf der ein Schieber *Ddc* wagerecht hin- und herbewegt wird, um das gebildete Amalgam beständig über die Erhöhungen *SS* weg und durch die Fugen unter den Glockenwänden *ff* aus der Glocke nach außen zu befördern.

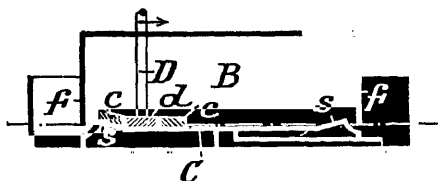



Fig. 32.

Klasse 75, Nr. 90964, **Sinding-Larsen**, A., **Christiania.** Verfahren und Apparat zum Auswaschen von Alkaliamalgam. 7. 5. 96.

Der Apparat ist eine Zentrifuge, die das Amalgam aus einem Behälter selbsttätig ansaugt und mit Wasser mischt. Das ausgewaschene Quecksilber fließt durch eine geeignete Gestaltung des unteren Randes des Zentrifugenmantels aus diesem ab, und die Lauge wird durch ein Rohr aus dem Innern der Trommel abgezogen.

Klasse 75, Nr. 95791, **Arlt**, O., **Görlitz.** Verfahren zur Elektrolyse von Metallsalzen. 23. 7. 95.

Das Verfahren ist besonders zur Zersetzung von Chloralkalien mit Quecksilber als Kathode bestimmt. Das flüssige Metall soll, beispielsweise indem es aus einem Siebe ausläuft, in Strahlen durch den Elektrolyten fallen und dabei mit dem negativen Pol in leitender Verbindung sein. Das Metall sammelt sich am Boden und wird von da abgelassen.

Klasse 75, Nr. 96020, **Brunel**, H. P. M., **Besançon.** Elektrolysierapparat mit Quecksilberelektrode. 18. 5. 97.

Das Anodengefäß *A* (Fig. 33) und das Kathodengefäß *C* haben dachförmige Böden und sind ineinander gesetzt, so daß ein Zwischenraum bleibt, der mit Quecksilber ausgefüllt ist. Der Boden *d* von *A* ist porös, das zwischen ihm und dem Quecksilber entstehende Amalgam steigt an ihm in die Höhe und kann im Raum *C* mit Wasser zerlegt werden.

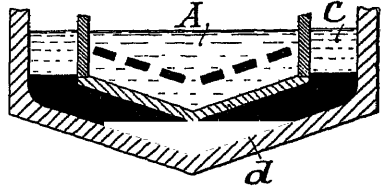



Fig. 33.

Klasse 75, Nr. 96386, **Störmer, F., Christiania.** Waschapparat für Amalgam. 10. 7. 97.

Auf einer horizontalen Welle sitzen in gewisser Entfernung voneinander zwei Scheiben *EE*, die am Umfange durch eine große Anzahl Stangen *F* verbunden sind. Diese Vorrichtung rotiert in dem Troge, in dem sich das Amalgam und das Wasser befindet; durch die Stangen *F* wird das Amalgam in das Wasser mitgenommen und diesem auf diese Weise mit großer Oberfläche dargeboten.

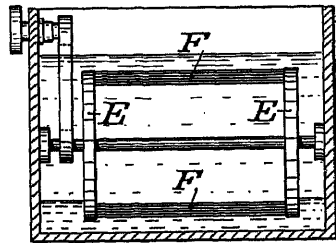



Fig. 34.

Klasse 75, Nr. 99958, **Chemische Fabrik „Elektron", A.-G., Frankfurt a. M.** Verfahren und Apparat zum Abscheiden des Quecksilbers aus Alkaliamalgam. 8. 12. 97.

Das Amalgam wird mit Wasserdampf, Luft oder dergl. zerstäubt; es erhält dabei eine so große Oberfläche, daß es momentan von Alkalimetall befreit wird. Man kann den Betrieb kontinuierlich machen, indem man vom Elektrolyseur ein Rohr abzweigt, durch das das Amalgam nach dem Zerstäuber fließt, während das reine Quecksilber sich sammelt und in den Elektrolyseur zurückfließt.

Das Zerstäuben ist sehr wirksam, aber zu kostspielig.

Klasse 75, Nr. 100560, **Solvay & Cie., Brüssel.** Elektrolyse von Chloralkalien mittels Quecksilberkathode. 15. 3. 98.

Zur Verbesserung der Ausbeute wird am Quecksilber eine spezifisch schwere, an der Anode eine leichtere Salzlösung unterhalten. Am besten strömen diese Lösungen die eine über der andern, indem sie am einen Ende des Apparates ein- und am anderen austreten; die verschiedene Konzentration wird durch geeignete stärkere oder schwächere Speisung der Lösungen aufrecht erhalten.

Klasse 75, Nr. 102774, **Wright**, A. T., **Liverpool.** Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. 8. 11. 96.

In ein Gefäß, dessen Boden mit Quecksilber gefüllt ist, taucht ein anderes kleineres, dessen Boden nach unten in eine Anzahl offener Rohrstutzen ausläuft. Diese Rohrstutzen tauchen in das Quecksilber und enthalten die (nicht in Quecksilber tauchenden) Elektroden, von denen der Strom durch den Elektrolyten auf das Quecksilber übergeht. Das hierdurch gebildete Amalgam wird durch Rotation des kleineren Gefäßes fortwährend zurückgelassen und in das größere Gefäß gebracht, wo es durch Wasser zersetzt wird.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 108127 (S. 45).

Klasse 12, Nr. 106717, **March**, O., **London.** Ein zur Aufnahme von flüssigem Elektrodenmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen. 22. 10. 98.

Die Vorrichtung bezieht sich auf wagerechte Quecksilberkathoden, die mit der Unterfläche wirken und deshalb auf porösen Diaphragmen ruhen. Sie soll verhindern, daß beim Zerfressen des Diaphragmas das Quecksilber in die Zelle läuft und diese unbrauchbar macht. Zu diesem Zweck sind drei auswechselbare Behälter *m*, *q*, *r* (Fig. 35) ineinandergesetzt, von denen *r* und *q* das Fasermaterial *s* zwischen sich einschließen. *r* hat einen durchlöcherten Boden aus einer Kupferplatte, der durch die isolierend überzogene Stange *v* der Strom zugeführt wird, der Boden von *q* ist gleichfalls durchlöchert und *m* trägt Löcher *pp* an der Seite in der Nähe des Bodens. Das Quecksilber sammelt sich auf diesem Boden an, wenn das Diaphragma zerfressen wird.

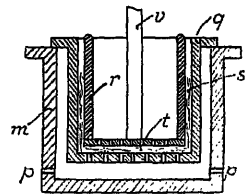
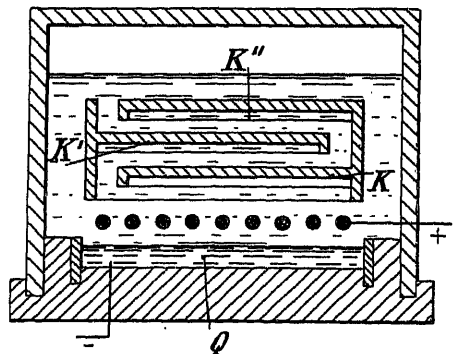



Fig. 35.

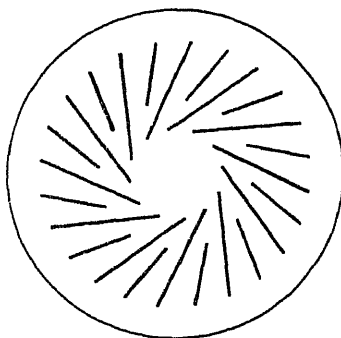
Klasse 12, Nr. 107503, **Störmer**, F., **Christiania.** Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. 16. 8. 98.

Fig. 36.

Damit das entwickelte Chlor sich nicht in feinsten Bläschen verteilt und so nach

der Quecksilberkathode Q (Fig. 36) gelangt, wird es unter umgekehrten wagerechten Kästen $KK'K''$ aufgefangen, wo sich die Bläschen zu größeren Gasmassen vereinigen.

Klasse 12, Nr. 108127, **Wright**, A. T., **Liverpool.** Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode (Zusatz z. Pat. Nr. 102774). 23. 7. 98.

Fig. 37.

Bei der radialen Anordnung der Rippen nach dem Hauptpatent staut sich das Quecksilber am Rande durch die Zentrifugalkraft und steigt in die Höhe. Die Rippen werden deshalb geneigt zu den Radien angebracht und zwar in Richtung der Drehung. Zwischen den Hauptrippen a (Fig. 37) können noch kurze Rippen b angebracht sein.

Klasse 121, Nr. 113603, **Müller**, H., **Aachen.** Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode. 21. 10. 98.

Das aus dem Elektrolyseur abfließende Amalgam tritt in ein senkrechtes Rohr und wird in diesem durch einen Strom heißer Lauge, ähnlich wie das Wasser in der Mammutpumpe durch eingeblasene Luft, gehoben und in den Waschapparat befördert, aus dem es nach der Befreiung von Alkalimetall in den Elektrolyseur zurückfließt. Die Lauge selbst wird in einem senkrechten, mit dem Waschapparat kommunizierenden Rohr durch Preßluft gehoben und so in Zirkulation versetzt. Die Preßluft kann wieder benutzt werden, um die Anreicherung der Lauge mit Kohlensäure zu verhindern.

Klasse 121, Nr. 117971, **The Commercial Development Corporation Limited, Liverpool.** Elektrolytischer Zersetzungsapparat. 2. 6. 99.

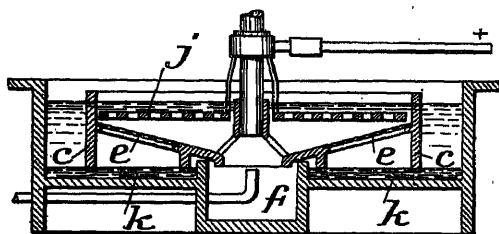



Fig. 38.

Ein flacher, unten und oben offener Zylinder c (Fig. 38) ist durch ein trichterförmig nach unten gerichtetes poröses Diaphragma e in zwei Kammern geteilt. Der untere Rand des

Zylinders taucht in Quecksilber *k*, das die Kathode bildet, in der oberen Kammer befindet sich die lösliche Anode *j* (Kupfer). Die Verunreinigungen der Anode fallen in einen Schlammfang *f*, der unter einer zentralen Öffnung im Diaphragma angebracht ist. Der Zylinder *c* rotiert in einem äußeren Gefäß.

Klasse 121, Nr. 123908, **Kelvin of Largs (William Thomson), Glasgow.** Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. 6. 6. 99.

Der Apparat besteht aus einer Elektrolysierkammer *A* (Fig. 39) und einer Amalgamzersetzungskammer *B*, die beide durch parallele Wände *a*, *b* in Rinnen zerlegt sind. Beide Kammern sind voneinander durch eine Zwischenwand *P* getrennt, doch so, daß das Quecksilber je einer Rinne der Kammer *A* mit dem Quecksilber je einer Rinne der Kammer *B* durch Unterhöhlungen *c* unter der Scheidewand *P* kommuniziert.

Die Wände *a*, *b* lassen abwechselnd in Kammer *A* und *B* Zwischenräume frei, so daß das Quecksilber in der Richtung der Pfeile auf dem Boden der Rinnen zirkulieren kann. In dem letzten Raum *F* angekommen, wird das Metall durch einen mechanischen Schöpfer *F'* auf eine Rinne *G* geschöpft und fließt so in die erste Rinne der Kammer *B* zurück.

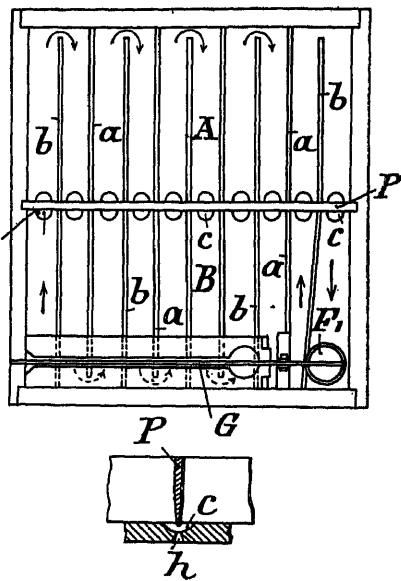



Fig. 39.

Als neu wird nur eine Entleerungsvorrichtung für das Quecksilber zum Zweck der Reinigung desselben beansprucht. Diese Vorrichtung besteht in einer Reihe von Stopfen, die auf einer schwingbaren Stange angebracht sind und die je eine Auslaßöffnung *h* in den Aushöhlungen *c* verschließen. Durch Lüften der Stange werden alle Öffnungen freigegeben und das ganze Quecksilber fließt aus.

Klasse 121, Nr. 126317, **Kynaston**, J. W., **Liverpool.** Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. 4. 12. 98.

Neben den Anoden sind mehrere wagerechte Platten übereinander angebracht, und diese tragen, ebenso wie der Boden der

Zelle, eine dünne, weit ausgebreitete Quecksilberschicht, die als Kathode wirkt. Die Anoden sind also von einer Quecksilberschicht von sehr großer Oberfläche umgeben.

Klasse 12l, Nr. 130118, **Edser**, Edwin, und **Wildermann**, Meyer, **London.** Einrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. 15. 4. 99.

Der Zersetzungs- und der Alkalibildungsraum sind durch eine Scheidewand aus Trögen getrennt, die z. B. Y- oder ∾-Form (Fig. 40) haben und den Figuren entsprechend zusammengebaut sind. Die Tröge werden mit Quecksilber gefüllt, das einen Flüssigkeitsverschluß und gleichzeitig die leitende Verbindung zwischen beiden Räumen herstellt. Die Wände können eben oder zylindrisch sein.

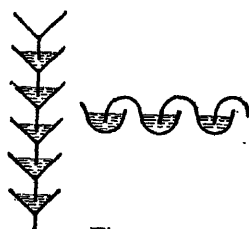



Fig. 40.

Klasse 12l, Nr. 139389, **Gilmour**, James Dick, **Glasgow.** Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittels Quecksilberkathode. 6. 8. 01.

Das Zersetzungsgefäß *1* (Fig. 41) ist in das Amalgamzerlegungsgefäß *2* eingesetzt und kommuniziert mit diesem durch Rohre *8*, *9*, die durch den Boden von *1* hindurchgehen und in unten geschlossene Stutzen münden, die in den Boden von *2* eingelassen sind. Beide Böden sind mit Quecksilber bedeckt, das also in den erwähnten Stutzen einen Flüssigkeitsverschluß bildet.

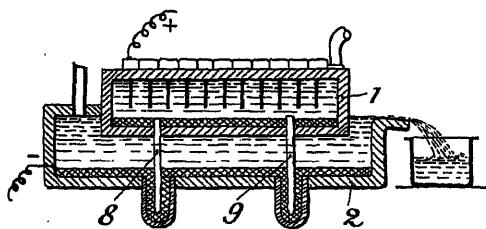



Fig. 41.

— Durch eine Pumpe wird stoßweise Wasser durch das Gefäß *2* gedrückt; bei jedem Stoß gelangt eine gewisse Menge Quecksilber durch die Rohre *8*, *9* nach Gefäß *1*, während in den Pausen eine entsprechende Menge Amalgam durch das Rohr *8*, das etwas weniger hoch als das Rohr *9* hinaufreicht, von *1* nach *2* fließt.

Klasse 12l, Nr. 142713, **Greenwood**, James, **London.** Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer leitenden Bodenplatte zirkulierendem Quecksilber. 25. 12. 00.

Der leitende Boden der Gefäße ist durch eine Reihe von Nuten unterbrochen, die mit Porzellanemail ausgelegt sind, so daß er mit dem darauf ausgebreiteten Quecksilber nur streifenweise in leitender Verbindung steht.

Klasse 12l, Nr. 145749, **Gurwitsch**, Dr. L., **Kiew.** Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Anwendung von Quecksilber als Kathode. 9. 9. 02.

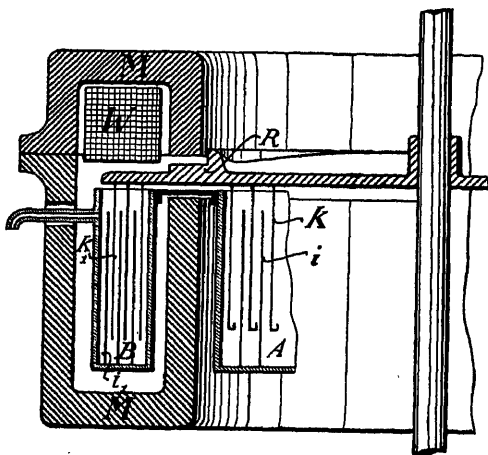
Das Quecksilber, das die Kathode bildet, rieselt über eine schräge oder senkrechte Eisenplatte (vgl. Patent Nr. 67851 S. 37). Diese Platte ist auf der berieselten Seite mit eng nebeneinander liegenden Riefen geringen Querschnitts versehen.

Klasse 12l, Nr. 148044, **la Cour**, Paul, **Askov** b. Vejen. Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam. 25. 1. 01.

In den Auslaugezellen ist dicht über dem Amalgam ein Drahtnetz angeordnet, durch das die abzuziehende, über dem Amalgam stehende Lauge von der übrigen Lauge abgetrennt wird. Ein Abzugsrohr reicht in diesen abgetrennten Raum hinein. Durch diese Anordnung wird bewirkt, daß die frische Lauge ruhig und gleichmäßig auf das Amalgam heruntersinkt in dem Maße, wie die fertige Lauge abgezogen wird. — Das erwähnte Rohr geht in einen teilweise mit Quecksilber gefüllten, mit oberem Abfluß versehenen Behälter, um die Lauge gegen den Druck einer bestimmten Quecksilbersäule abzuleiten.

Klasse 12h, Nr. 156196, **Elmore,** Francis Edward, **London.** Elektrolytischer Apparat mit Quecksilberelektroden, insbesondere zur Herstellung von Ätznatron und Chlor. 1. 1. 03.

Fig. 42.

Das Gefäß A (Fig. 42), in dem Kochsalz mit einer Quecksilberkathode zersetzt wird, und das Gefäß B, in dem das Amalgam durch

den Strom zerlegt wird, sind konzentrisch ineinander angeordnet. k sind die (rotierenden ringförmigen) Kathoden, i die (feststehenden) Anoden in dem Gefäße A, k' die (rotierenden) Anoden, i' die (feststehenden) Kathoden in B. Das Quecksilber wird auf die Innenseite der Kathoden k geleitet, steigt an ihnen durch Zentrifugalkraft in die Höhe und nimmt Natrium auf. Das Amalgam gelangt durch Röhren zu den Anoden k', an denen es ebenfalls in die Höhe steigt; es wird durch den Strom von Natrium befreit und das Quecksilber wird durch eine Pumpe nach A zurückgeführt. — Der Strom wird von einer sogen. Unipolarmaschine erzeugt. MM ist das Magnetgehäuse, W die Magnetwicklung, R der rotierende Anker, an dem die Kathoden k und die Anoden k' sitzen. Der Strom fließt vom Anker R der Reihe nach in die Anoden k', Kathoden i', Anoden i, Kathoden k und in den Anker zurück.

c) Mit Bleikathode.

Klasse 40, Nr. 74530, **Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate Limited, London.** Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse unter Benutzung glockenförmiger Zersetzungszellen. 27. 6. 93.

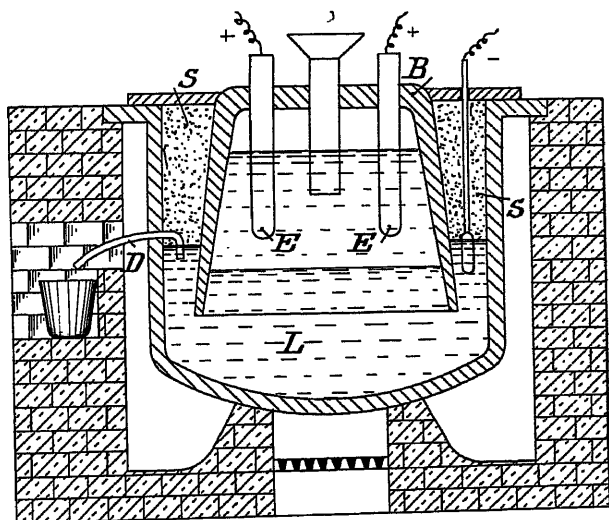



Fig. 43.

Eine Glocke B (Fig. 43) taucht in das aus dem Elektrolyten abgeschiedene Metall L, das die Kathode bildet. Auf dem Metall (Blei) schwimmt unter der Glocke B der Elektrolyt, in den die Elek-

troden *EE* eintauchen. Außerhalb der Glocke ist das Metall mit gepulverter Kohle oder Sand *S* bedeckt, um es vor Oxydation zu schützen. Durch ein Überlaufrohr *D* wird das erzeugte Metall abgeführt.

Vgl. das folgende Zusatzpatent.

Klasse 40, Nr. 77907, **Lyte**, F. M., **London.** Elektrolytisches Verfahren (Zusatz zum Patent Nr. 74530). 10. 4. 94.

Um bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent die schädliche atmosphärische Luft aus den Zersetzungszellen zu entfernen, werden diese durch Röhren miteinander verbunden und dann die Elektrolyse eingeleitet, so daß durch das sich entwickelnde Chlor die Luft verdrängt wird.

Klasse 75, Nr. 78001, **Vautin**, C. Th. J., **London.** Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von kaustischem Alkali. 9. 1. 94.

In einem Flammofen wird ein Alkalisalz über einem als Kathode dienenden Bade von Blei oder Zinn geschmolzen und elektrolysiert. Die Anoden sind gegen die Flammengase durch Tonröhren geschützt, die auch das Anodengas ableiten. Es entsteht eine Alkalilegierung, die in einen kleineren Kessel abgezogen und in diesem mit Wasserdampf zersetzt wird, wobei Ätzalkali erhalten wird.

Vgl. Patent Nr. 110548 (S. 51 ff.).

Klasse 40, Nr. 79435, **Hulin**, L. P., **Modane.** Verfahren zur Herstellung von Legierungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit Schwermetallen. 15. 6. 94.

Die geschmolzenen Chloride werden in der Weise elektrolysiert, daß die Anoden teils aus Kohle, teils aus dem Schwermetall oder aus einer Mischung von Metalloxyd und Kohle bestehen.

Klasse 75, Nr. 80398, **Hulin**, L. P., **Modane.** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkali aus Legierungen von Alkalimetall und Schwermetall durch Einwirkung von Wasserdampf. 19. 6. 94.

Das Verfahren bezweckt eine langsame und vorsichtige Zersetzung der Legierungen dadurch, daß auf ihrer geschmolzenen Oberfläche eine Schicht von mehr oder weniger wasserfreiem Ätzalkali unterhalten wird, der der Wasserdampf aus einer abgemessenen Menge Wasser zugeführt wird. Der Apparat ist ein geschlossener Kessel, in welchem sich über der geschmolzenen Legierung in einer

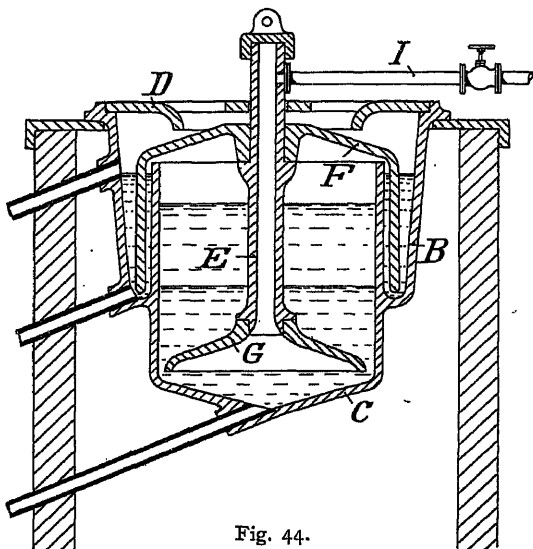
Schale die abgemessene Menge Wasser befindet; der entweichende Wasserstoff wird von Wasser befreit und dieses in die Schale zurückgeleitet.

Klasse 40, Nr. 81710, **Vautin**, C. Th. J., **London.** Kessel zur Herstellung eines Alkali- oder Erdalkalimetalles mit Blei oder Zinn auf dem Wege der feuerflüssigen Elektrolyse. 3. 6. 94.

In das am Boden des Kessels befindliche Schwermetall, das als Kathode dient und das abgeschiedene Leichtmetall aufnimmt, führt von unten ein Ablaufrohr, das außen mit einer Kühlvorrichtung versehen ist. Das Metall in dem Ablaufrohr kann also je nach Wunsch zum Erstarren gebracht oder verflüssigt werden, und man kann die erzeugte Legierung in Zwischenräumen ablaufen lassen.

Klasse 12, Nr. 107226, **Acker,** Ch. E., **East Orange.** Verfahren zur Herstellung von möglichst wasserfreiem Alkalihydrat aus Alkali-Bleilegierungen mittels Dampf. 6. 7. 98.

Fig. 44.

In den Behälter *C* (Fig. 44), der die geschmolzene Alkalimetalllegierung enthält, taucht die Glocke *G*, in die durch das Rohr *I* und den Hals *E* Dampf eingeblasen wird. Über den Behälter *C* greift die Glocke *F*, die in eine von dem Mantel *B* gebildete Rinne taucht; diese Rinne wird z. B. mit geschmolzenem Ätzalkali ausgefüllt. Der Wasserstoff entweicht durch diesen Verschluß und den offenen Deckel *D*. Die frische Legierung wird durch das obere Ende von *E* eingefüllt.

Klasse 40, Nr. 110548, **Acker Process Parent Company, Niagara Falls.** Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bezw. Erdalkalimetall. 29.3.98

Das kathodische Schwermetall wird so an den Anoden vorbeigeführt, daß die sich bildende, auf der Oberfläche des Schwermetalls schwimmende Legierung sofort in einen Raum geführt wird, wo sie sich über das schwerere Schwermetall schichtet und durch einen Überlauf abläuft.

Vgl. Patent Nr. 78001 (S. 50).

Klasse 12l, Nr. 117358, **Acker,** Ch. E., **Niagara Falls.** Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Ätzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. 22. 8. 99.

Wie durch Patent Nr. 78001 bekannt ist, wird geschmolzenes Kochsalz mit Bleikathoden zersetzt. Das Zersetzungsgefäß mündet unten in einen wagerechten Kanal und dieser hängt mit einem Scheidegefäß zusammen, aus welchem Kanäle in den Zersetzer zurückführen. Indem nun in den erstgenannten Kanal Dampf eingeblasen wird, erfolgt Zerlegung des Bleinatriums unter starker Zirkulation der Schmelze und Bildung eines praktisch wasserfreien Ätznatrons. Das Blei gelangt dabei in den Zersetzer zurück, das Ätznatron und der Wasserstoff werden aus dem Scheidegefäß abgezogen.

Klasse 12l, Nr. 118049, **Acker Process Parent Company, Niagara Falls.** Einrichtung zur Gewinnung von Ätzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse (Zusatz zum Patent Nr. 117358). 22. 8. 99.

Der Apparat ist eine Ausführungsform des Apparates nach dem Hauptpatent (s. d.). Der Dampf wird nicht in den wagerechten Kanal, sondern in ein senkrechtes Rohr eingeblasen, das aus diesem Kanal in das Scheidegefäß führt. Wenn dieses Rohr höher mündet, als das Niveau des Metalls in dem Zersetzer liegt, so fließt das durch das Rohr nach oben beförderte Metall in den Zersetzer zurück und ruft so eine Zirkulation hervor. Das Rohr kann unmittelbar neben dem Zersetzer liegen, um die Reaktionswärme auf diesen zu übertragen.

Klasse 12l, Nr. 118391, **Acker Process Parent Company, Niagara Falls.** Verfahren zur Gewinnung von Ätzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. 22. 8. 99.

Der bei der Zerlegung der Alkalimetalllegierung mit Dampf (vgl. Patente Nr. 117358 und 118049) entstehende Wasserstoff wird in einem Nebenschmelzofen in unmittelbarer Berührung mit dem zu zersetzenden Salz verbrannt, das dadurch geschmolzen wird.

Klasse 12l, Nr. 119361, **Acker Process Parent Company, Niagara Falls.** Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von

Ätzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse (Zusatz zum Patent Nr. 117358). 22. 8. 99.

Das Verfahren nach dem Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß die Bewegung der Legierung durch das Kanalsystem durch eine mechanische Bewegungsvorrichtung erfolgt, die in das Kanalsystem eingeschaltet ist.

d) Brom.

Klasse 12, Nr. 103644, **Kossuth**, H., **Eisleben.** Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen mittelst Elektrolyse. 23. 5. 97.

Die bromhaltigen Endlaugen der Chlorkaliumfabrikation werden ohne Diaphragma elektrolysiert.

Klasse 12i, Nr. 134975, **Mehns**, Dr. F., **Königslutter.** Vorrichtung zur Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. 3. 1. 02.

In dem filterpressenartig zusammengebauten Apparat sind die Diaphragmen unten, die Kohleelektroden oben durchlöchert. Die Lauge zirkuliert durch den ganzen Apparat, indem sie unten durch ein Diaphragma, oben durch eine Elektrode tritt usw. Dabei reißt der Wasserstoff die Magnesia mit sich und verhindert so die Rückbildung von Brommagnesium.

Klasse 12i, Nr. 145879, **Pemsel**, Dr. Hermann, **Bernburg.** Verfahren zur Gewinnung von Brom aus Endlaugen. 26. 10. 02.

Es wird nur ein kleiner Teil der Lauge der Elektrolyse unterworfen; das freigemachte Chlor wird in die Hauptmenge der Lauge geleitet und die elektrolysierte Lösung mit dieser vermischt.

e) Fluor.

Klasse 12i, Nr. 129825, **Société Poulenc Frères** und **Meslans**, Maurice, **Paris.** Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. 27. 6. 00.

Als Diaphragma dient eine unter dem Flüssigkeitsspiegel durchbrochen gehaltene Metallwand (Kupfer), die mit der Anode in Verbindung steht. Sie überzieht sich deshalb sofort mit einer schützenden Schicht von Fluormetall.

III. (Hypochlorite) Bleichflüssigkeit.

Klasse 75, Nr. 76115, **Kellner**, Dr. C., **Wien.** Apparat zur Darstellung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Alkalichloriden. 20. 4. 93.

Die Elektrodenplatten (Kohle oder einseitig platinierte Metallplatten) sind, wie die Fig. 45 zeigt, in gegenüberliegende Seitenwände eines Troges eingesetzt. Die Platten wirken mit der einen Seite als Anode, mit der andern als Kathode, und der Elektrolyt strömt in Zickzacklinie durch den Apparat.

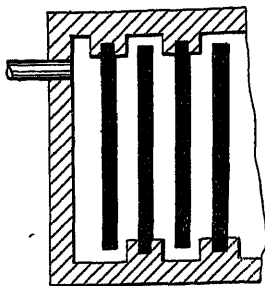



Fig. 45.

Klasse 75, Nr. 80617, **Knöfler**, Dr. O., und **Gebauer**, F., **Charlottenburg.** Apparat zur Elektrolyse von Lösungen mittels doppelpoliger Elektroden. 21. 5. 92.

Der Apparat ist nach Art der Filterpressen aus zahlreichen Elektrodenplatten zusammengesetzt, die mit Rahmen aus nichtleitendem Material abwechseln. Die Elektroden wirken doppelpolig, d. h. eine Seite einer Elektrode ist Kathode, die andere Anode, und der Strom wird an einem Ende des Plattenstapels zu-, am anderen abgeleitet.

Klasse 75, Nr. 80663, **Solvay**, E., **Brüssel.** Verfahren zur Darstellung von unterchlorigsauren Salzen. 5. 8. 94.

Bei der Elektrolyse von Halogenalkalien mit Diaphragma entstehen Chlor- und Wasserstoffgas, die ein explosives Gemisch bilden. Man kann gleichwohl das Gemisch ohne Gefahr z. B. zur Darstellung von Chlorkalk gebrauchen, wenn man einen kleinen, kontinuierlich wirkenden Chlor-Absorptionsapparat anwendet. Auch kann man das Gasgemisch durch Wasserstoff, der von einer früheren Operation stammt, verdünnen und dadurch unexplosiv machen. — Das Diaphragma des Elektrolyseurs braucht deshalb nur die Flüssigkeiten, nicht die Gase zu trennen.

Die Überschrift ist irreführend; das Patent gehört in das Kap. II a.

Klasse 75, Nr. 87077, **Weiß**, I., **Brünn.** Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. 8. 9. 95.

Der Elektrolyt tritt z. B. von unten durch die Elektroden, von denen die negative oben liegt, und die zweckmäßig aus je zwei gitterförmigen oder netzartigen Platten bestehen, zwischen die Platinabfälle (Blechschnitzel, Drähte) gebracht oder eingenäht sind.

Klasse 75, Nr. 94296, **Peyrusson, A. E., Limoges.** Elektrolytischer Apparat mit spiral- und schraubenförmig gewundenen Elektroden. Zusatz zum Patent Nr. 87338. 30. 12. 96.

Die Schraubenelektroden des Hauptpatents werden durch spiralförmige ersetzt, die in der Fig. 46 im Schnitt gezeichnet sind. *aaa*

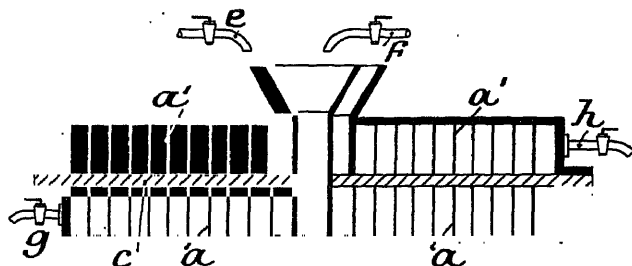
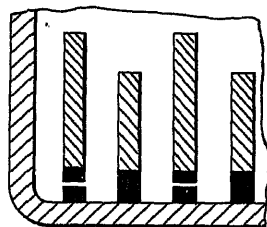



Fig. 46.

und *a'a'a'* sind die geschnittenen Spiralen, *c* das Diaphragma. Der Elektrolyt fließt teils von *f* nach *g*, teils von *e* nach *h*. Man kann auch das Diaphragma weglassen und die Spiralen ineinander legen.

Klasse 75, Nr. 101296, **Haas, M.**, und **Oettel, Dr. F., Aue i. S.** Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. 17.5.96.

Fig. 47.

Bei Apparaten zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, bei denen der Elektrolyt im Schlangenweg, d. h. einmal über und einmal unter den senkrechten Elektrodenplatten weggeführt wird, sollen Räume geschaffen werden, die der Flüssigkeits- und der elektrischen Strömung entzogen sind und in denen sich der Schlamm absetzt. Zu diesem Zweck werden die Elektrodenplatten auf isolierende Stege gesetzt, die in ihrem oberen Teile die Durchlässe enthalten (Fig. 47).

Klasse 12, Nr. 105054, **Haas, M., Aue i. S.** Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. 6. 11. 98.

Der insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit geeignete elektrolytische Apparat besteht aus einzelnen durch Elektrodenplatten voneinander getrennten Kammern. Behufs Erzeugung einer Flüssigkeitszirkulation in doppelter Zickzackrichtung sind in den doppelpolig wirkenden Elektrodenplatten die Durchtrittsöffnungen abwechselnd

bald in der Mitte, bald an den Seiten der Platte reihenweise angeordnet. Man kann die Durchtrittsöffnungen für die Flüssigkeit schräg anlegen, wobei die untereinander liegenden Öffnungen abwechselnd gekreuzt werden.

Klasse 12h, Nr. 111574, **Opitz**, P., **Berlin**. Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. 19. 1. 99.

In einem senkrecht stehenden Tonzylinder sind in Abständen von 4 cm übereinander durchlöcherte Platten angebracht, die abwechselnd mit dem negativen und dem positiven Pol der Elektrizitätsquelle verbunden sind. Während der Elektrolyse wird ein Strom von eventuell ozonisierter Luft eingeblasen, um die Reduktion des Hypochlorits durch Wasserstoff zu verhindern.

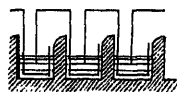
Ozon wird wohl für diesen Zweck zu teuer sein.

Klasse 12i, Nr. 114739, **Haas**, M., **Aue i. S.**, und **Oettel**, Dr. F. **Radebeul b. Dresden**. Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbsttätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht. 3. 2. 00.

Die selbsttätige Zirkulation der Lauge wird dadurch ermöglicht, daß der Boden des Elektrolyseurs durchlocht und dieser selbst in einen Behälter eingehängt ist. Im Bereiche des aufsteigenden Wasserstoffs ist dann das spezifische Gewicht des Elektrolyten geringer als im äußeren Behälter, und der Elektrolyt tritt deshalb über den Rand des Elektrolyseurs und durch den Boden desselben in diesen zurück.

Klasse 12i, Nr. 118450, **Schoop**, P., **Zürich**. Einrichtung zur Elektrolyse von Flüssigkeiten. 18. 7. 99.

Fig. 48.

Das Elektrodenmaterial (Platin, Kohle) ist so geformt, daß parallele und nahe zusammenliegende Rinnen entstehen, die zur Aufnahme des Elektrolyten dienen, und das eine Ende jedes Elektrodenelements senkrecht absteigend in die folgende Rinne taucht. Dies Ende ist zweckmäßig zackenförmig ausgeschnitten (Fig. 48).

Klasse 12i, Nr. 121525, **Schoop**, Dr. P., **Zürich**. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. 16. 1. 00.

Der Apparat besteht aus parallel nebeneinander angeordneten Rinnen *b* (Fig. 49) aus nichtleitendem Material. Die Elektroden sind Platinscheiben, die jedesmal von einer Rinne in die andere reichen

und in der einen die Kathoden, in der anderen die Anoden bilden. Die Kathoden sind kleiner als die Anoden; erstere fingerförmig, letztere quadratisch.

Der Elektrolyt tritt am Anfang jeder Rinne ein und fließt am Ende durch ein Ablaufrohr *c* ab. Es können mehrere Etagen von Rinnen-Aggregaten übereinander angeordnet sein und dann fließt die Lö-

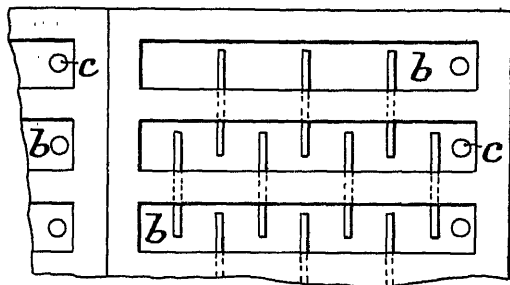
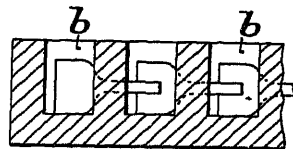



Fig. 49.

sung aus einer Rinne in die nächst tiefere. Die Rinnen einer Etage sind hintereinander, die Etagen parallel geschaltet.

Da die Lösung in schmalen Kanälen verteilt ist, in denen sie schnell fließt, so ist die Stromausbeute sehr hoch, nämlich bei Herstellung von Bleichlösung mit 1 Proz. wirksamem Chlor 75 Proz. Die Spannung beträgt $4^1/_2$ Volt pro Rinne.

Klasse 12h, Nr. 130345, **Haas**, Max, und **Oettel**, Dr. Felix, **Radebeul b. Dresden.** Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. 15. 1. 01.

Bei Apparaten, die aus hintereinander geschalteten Zellen bestehen, durch die die Lauge zirkuliert, sind die Zellen durch die Lauge ziemlich kurzgeschlossen. Um dies einzuschränken, wird den Durchlässen zwischen den Kammern ein großer Widerstand gegeben; die Kanäle erhalten also geringen Querschnitt und große Länge.

Klasse 12i, Nr. 141372, **Elektrizitäts-Akt.-Ges., vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen. 14. 3. 02.

Um sehr konzentrierte Lösungen zu erzielen, werden die entsprechenden Chloridlösungen in Gegenwart von Verbindungen der Erdalkalimetalle und geringen Mengen von Harzen oder Harzlösungen elektrolysiert.

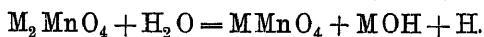
Klasse 12i, Nr. 141 724, **Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.** Aus Einzelzellen bestehender, insbesondere zur Herstellung von Bleichlösungen dienender elektrolytischer Apparat. 14. 3. 02.

Zwischen den einzelnen Zersetzungszellen (oder Gruppen von solchen) sind Zwischenzellen eingeschaltet, in denen die zu elektrolysierende Lösung, die den Apparat im Schlangenweg durchströmt, nicht vom Strom durchflossen, sondern durch eingebaute Vorrichtungen erwärmt oder gekühlt wird. Die den Zwischenzellen benachbarten Elektroden gleichen Potentials können aus einem Stück bestehen.

IV. Oxydierte Salze.

Klasse 12, Nr. 28782, **Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin.** Verfahren zur Darstellung übermangansaurer Salze mittels Elektrolyse. 7. 3. 84.

Der Anodenraum wird mit der Lösung eines Manganats, der Kathodenraum mit Wasser gefüllt. Man erhält an der Anode Permanganat und im Kathodenraum ein Metallhydroxyd:

$$M_2MnO_4 + H_2O = MMnO_4 + MOH + H.$$

Klasse 75, Nr. 80395, **Blumenberg jr.**, H., **South Mt. Vernon**, West-Chester. Elektrolytische Herstellung von Alkali- und Erdalkali-Halogenaten. 8. 5. 94.

Chlorkalium wird in einer geteilten Zelle elektrolysiert und das Chlor in den Kathodenraum geleitet. Das Chlorat wird außerhalb der Zelle auskristallisiert.

Vorteilhafter ist die Elektrolyse ohne Diaphragma.

Klasse 75, Nr. 81404, **Loewenherz**, Dr. R., **Amsterdam.** Verfahren zur Darstellung von festem Natriumpersulfat durch Elektrolyse. 13. 1. 94.

Natriumsulfat an der Anode und Schwefelsäure an der Kathode werden wie üblich elektrolysiert. Die Anodenflüssigkeit wird von Zeit zu Zeit unter Vermeidung der Erwärmung mit Soda neutralisiert. Schließlich kristallisiert Natriumpersulfat aus.

Klasse 75, Nr. 83536, **Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.** Darstellung von chlorsauren Alkalien durch Elektrolyse. 2. 9. 94.

Alkalichlorid wird heiß ohne Diaphragma elektrolysiert. Dem Elektrolyten werden 1 bis 5 Proz. Bikarbonat zugesetzt, um das Auftreten von freiem Alkali an der Anode zu verhindern. Dadurch werden die Anodenkohlen geschont und die Ausbeute an Chlorat verbessert. Das Bikarbonat kann durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Fettsäuren usw. erzeugt werden, die sich zu Kohlensäure oxydieren.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 89844.

Klasse 75, Nr. 89844, **Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.** Verfahren zur Darstellung der Erdalkalichlorate durch Elektrolyse (Zusatz zum Patent Nr. 83536). 24. 3. 96.

Erdalkalichloride werden ohne Diaphragma bei erhöhter Temperatur elektrolysiert, wobei ein Erdalkalikarbonat oder ein Gemisch von Karbonat und Hydrat zugesetzt und suspendiert gehalten wird. Man kann auch nur Hydrat zusetzen und Kohlensäure einleiten.

Klasse 75, Nr. 90060, **Kellner,** Dr. C., **Wien** und **Hallein.** Verfahren zur Darstellung von Alkalichloraten durch Elektrolyse. 3. 12. 95.

Alkalichloridlösung wird ohne Diaphragma elektrolysiert und hierbei ein schwer lösliches Oxyd oder Hydroxyd (Kalk oder Magnesia) in der Lösung suspendiert gehalten. Der Zusatz soll als Sauerstoffüberträger wirken, ohne an der Elektrolyse teilzunehmen.

Klasse 75, Nr. 91612, **Constam,** Dr. E. J., und **A. von Hansen,** Zürich, Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft, **Neuhausen.** Verfahren zur Darstellung von Salzen der Überkohlensäure auf elektrolytischem Wege. 16. 8. 96.

Bei —10 Grad gesättigte Lösungen der Alkalikarbonate oder des Ammoniumkarbonats werden bei —10 bis —16 Grad elektrolysiert, wobei sich in der Nähe der Anoden Perkarbonate der Formel $M_2(CO_3)_2$ abscheiden, die als Bleichmittel verwendbar sind.

Klasse 12, Nr. 101710, **Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt.** Darstellung von Permanganat aus Manganat durch Elektrolyse. 4. 1. 98.

Das Permanganat wird durch elektrolytische Oxydation von Manganat erhalten, wobei im Anodenraum eine so hohe Konzentration an Ätzalkali unterhalten wird, daß das entstehende Permanganat sofort unlöslich ausgeschieden wird.

Klasse 12, Nr. 103860, **Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.** Verfahren zur Regenerierung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. 12. 6. 98.

Die stark schwefelsauren, von der Oxydation organischer Körper herrührenden Chromsulfatlösungen werden in den Kathodenraum geteilter Zellen gebracht und durch Elektrolyse von einem Teile der Schwefelsäure befreit. Hierauf kommen sie in den Anodenraum, wo sie elektrolytisch zu Chromsäure oxydiert werden.

Klasse 12, Nr. 105008, **Deißler**, F., **Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat. 14. 8. 98.

Persulfat und Permanganat sollen ohne Anwendung von Diaphragmen hergestellt werden. Um die Kathode von den überoxydierten Salzen frei zu halten, gibt man der Anodenflüssigkeit eine größere Dichte als der Kathodenflüssigkeit und schichtet sie unter diese. Diesen Zustand hält man während der Elektrolyse aufrecht. Man kann auch eine poröse Scheidewand in den Apparaten anwenden.

Klasse 12k, Nr. 112682, **Miolati**, Dr. A., **Rom.** Verfahren zur Darstellung von Ammoniumperchlorat. 10. 6. 99.

Ammoniumchlorid wird mit Calcium- oder Magnesiumperchlorat umgesetzt; das von dem schwer löslichen Ammoniumperchlorat getrennte Calcium- oder Magnesiumchlorid wird wieder elektrolytisch zu Perchlorat oxydiert und kehrt in den Prozeß zurück.

Klasse 12n, Nr. 117949, **Darmstädter**, F., **Darmstadt.** Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. 3. 11. 99.

Die Stromdichte in den (mit Diaphragmen versehenen) Bädern wird so geregelt, daß der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden sich nicht wesentlich ändert. Zu diesem Zweck wird entweder die Zu- und Abfuhr der Lauge so geregelt, daß sich in den Anodenräumen stets eine zum großen Teil oxydierte Lauge befindet, die also viel Schwefelsäure und wenig unoxydiertes Salz enthält, oder man wendet in den Bädern, die die zu oxydierende Lauge der Reihe nach passiert, verschieden große Stromdichten in den Diaphragmen an.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 138441 S. 61.

Klasse 12n, Nr. 125060, **Griner**, G. J. A., **Paris.** Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. 5. 7. 00.

Bei Anwendung von Anoden aus Mangan oder Ferromangan müssen diese oft geputzt werden, da sie sich mit Braunstein bedecken. Die Ausbeute ist sehr gering, nämlich (im Anfang) 0,05 Proz. (?) Natriumpermanganat pro Ampèrestunde.

Nach der Erfindung soll eine Anode aus Mangancarbid in starker Ätznatronlösung (36 Grad Bé) verwendet werden. Um den Ätznatronüberschuß am Ende der Elektrolyse, wo die Lösung 200 g Natriumpermanganat im Liter enthält, zu beseitigen, läßt man dünne Ätznatronlösung im Kathodenraum zirkulieren und elektrolysiert das Ätznatron in den Kathodenraum hinein.

Klasse 12i, Nr. 136678, **Lederlin**, Pierre, **Chedde.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. 12. 4. 01.

Die Erfindung knüpft an die bekannten Untersuchungen über den günstigen Einfluß von Chromaten auf die Ausbeute bei der Darstellung von Chloraten an. Bei dauernder Elektrolyse versagen diese Mittel, wenn sie in der bisher bekannten Weise angewendet werden.

Dagegen erhält man auf die Dauer gute Ausbeuten, wenn man den Zusatz dauernd im Zustande von Bichromat erhält. Am besten geschieht dies durch kontinuierliches oder intermittierendes Zufügen von Salzsäure. Man kann auf diese Weise Lösungen mit 700 bis 800 g $NaClO_3$ und nur 130 g $NaCl$ im Liter erhalten, bei einer Ausbeute von 83 Proz.

Klasse 12n, Nr. 138441, **Darmstädter,** Friedrich, **Darmstadt.** Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege (Zusatz zum Patent Nr. 117949). 8. 6. 00.

Das Verfahren nach dem Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß zur Beförderung der ausgleichenden Wirkung der Hydrodiffusion der Strom zeitweilig ganz abgestellt wird.

Klasse 12m, Nr. 143251, **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.** Verfahren zur Aufschließung des Chromeisensteins zwecks Gewinnung von Chromverbindungen. 3. 6. 02.

Die Aufschließung geschieht durch Behandlung des Erzes mit Oxydationsmitteln (Chromsäure, Permanganaten, Blei- oder Mangansuperoxyd) in einer heißen Säure. Das Eisenoxydul des Erzes wird dabei in Oxyd verwandelt. Als Säure wird Schwefelsäure, nicht

Salpetersäure verwendet. — Das Oxydationsmittel kann man auch nur in geringer Menge zusetzen und elektrolytisch immer wieder regenerieren.

Klasse 12m, Nr. 143320, **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.** Verfahren zur Darstellung von Chromaten und Alkali. 8. 2. 01.

Eine Alkalisalzlösung wird unter Trennung der Anoden- von der Kathodenflüssigkeit, z. B. durch ein Diaphragma, und unter Verwendung einer Chromlegierung als Anode elektrolysiert. Dem Elektrolyten wird ein Hydroxyd oder Karbonat zugesetzt, um das mit dem Chrom legierte Metall auszufällen, und außerdem die Chromsäure und die daneben entstehende freie Säure zu neutralisieren. — Besteht z. B. die Anode aus Ferrochrom, der Elektrolyt aus Natriumsulfat und Ätzkalk im Anodenraum, so erhält man an der Anode Natriumchromat, Eisenhydroxyd, Calciumsulfat, an der Kathode Natronlauge.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 146491 (S. 63).

Klasse 12i, Nr. 143347, **Threlfall**, Richard, und **Wilson**, George Edward, **Park-Hall b. Kidderminster.** Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und -perchloraten. 15. 4. 02.

Um im Elektrolyten etwas freies Chlor zu erzeugen, wird die elektrochemische Wirkung an der Anode etwas größer gemacht als an der Kathode, das heißt, der Strom wird zum größten Teil nach der Kathode, zum Teil aber nach einer in einer besonderen Zelle befindlichen Hilfskathode geleitet. Z. B. ist an das Hauptzersetzungsgefäß eine Hilfszelle angeschlossen, die von dem Hauptgefäß durch ein Diaphragma getrennt ist, in der sich die Hilfskathode befindet, und in der ein besonderer Elektrolyt zu- und abströmt.

Klasse 12i, Nr. 144109, **The National Electrolytic Company, Niagara-Falls.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten. 8. 1. 01.

Man verwendet eine so hohe Stromdichte, daß die zur Zersetzung des Hypochlorits in Chlorat erforderliche Temperatur erreicht wird, und läßt die Chloridlauge ununterbrochen durch die diaphragmenlosen Zellen strömen. Die Geschwindigkeit wird so reguliert, daß die genannte Temperatur aufrecht erhalten bleibt und eine Chloratlauge von nicht erheblich über 3 Proz. abfließt.

Klasse 12e, Nr. 145368, **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung

der Permanganate von Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen. 29. 11. 01.

Eine Alkalipermanganat- oder -manganatlösung wird zusammen mit einem Metalloxyd oder -halogenid wie Chlorcalcium unter Verwendung eines Diaphragmas oder anderen Trennungsmittels der anodischen Wirkung des Stromes ausgesetzt. Man erhält neben dem gewünschten Permanganat Alkalilauge, Wasserstoff und Sauerstoff oder Chlor. Hat man z. B. Chlorkalium an der Kathode, Kaliumpermanganat und Chlorcalcium an der Anode, so erhält man zum Schluß im Kathodenraum Kalilauge, im Anodenraum Calciumpermanganat.

Klasse 12m, Nr. 146491, **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.** Verfahren zur Darstellung von Chromateu und Alkali. Zusatz zum Patent Nr. 143320. 26. 3. 01.

Statt einer löslichen Anode aus Chrom oder Ferrochrom wird eine unlösliche Anode in der Lösung eines Chromsalzes verwendet. Als Anodenlösung kann man z. B. eine Mischung aus Chromsulfat und Natriumsulfat benutzen, die durch Kalk alkalisch gehalten wird.

Klasse 12i, Nr. 151129, **Hinz**, Dr. Friedrich, **Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd auf elektrolytischem Wege. 28. 11. 02.

Als Anodenflüssigkeit wird eine wässerige Magnesium- oder Zinkchloridlösung, als Kathodenflüssigkeit dieselbe Lösung unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd benutzt. Anoden- und Kathodenraum werden durch ein Diaphragma getrennt und die Kathodenlösung neutral gehalten.

Klasse 12i, Nr. 153859, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren zur Darstellung von halogensauren Salzen durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen. 22. 3. 03.

Den zu elektrolysierenden Halogensalzlösungen werden Fluorverbindungen zugesetzt.

Vgl. das folgende Patent.

Klasse 12i, Nr. 155805, **Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg**, und **Müller**, Dr. E., **Dresden.** Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse. 5. 3. 04.

Den Lösungen der Sulfate werden Fluorverbindungen zugesetzt.

Vgl. das vorstehende Patent.

V. Erdalkalien.

Klasse 12, Nr. 71783, **Taquet**, H., **Paris**. Verfahren zur Darstellung von Baryum- und Strontiumhydroxyd mittels Elektrolyse. 24. 1. 93.

Baryum- oder Strontiumchlorid werden mittels löslicher Anoden (Eisen) zersetzt. Die gewonnenen Schwermetallchloride werden benutzt, um aus den Sulfaten oder Karbonaten der Erdalkalien die Chloride darzustellen.

Klasse 12, Nr. 95754, **Pataky**, H. & W., **Berlin**. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Erdalkalihydroxyden. 24. 1. 97.

Man setzt dem Elektrolyten Eisensalze zu, so daß sich auf den Kathoden außer den Erdalkalihydroxyden Eisenschwamm niederschlägt. Infolgedessen haften die Hydroxyde fest an der Kathode und können ohne Stromunterbrechung entfernt werden.

Klasse 12, Nr. 111667, **Bradley**, Ch. Sch., **Avon** und **Jacobs**, Ch. B., **East-Orange**. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Baryumoxyd und Baryumsulfid im elektrischen Ofen. 16. 12. 98.

Im elektrischen Ofen werden 137 Teile Schwerspat mit 7 bis 12 Teilen Kohle erhitzt, wobei unter Entwicklung von schwefliger Säure etwa 60 Proz. Baryumoxyd und 40 Proz. Baryumsulfid erhalten werden.

Klasse 12m, Nr. 129324, **Brochet**, André und **Ranson**, Georges, **Paris**. Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxyde auf elektrolytischem Wege. 8. 6. 01.

Die wässerige Lösung eines Erdalkalisulfids wird in einer geteilten Zelle elektrolysiert, wobei zur Vermeidung von Polarisation an der Anode (Eisen) die Konzentration der Anodenflüssigkeit nicht unter 90 g im Liter sinken soll. — Wenn der Elektrolyt verarmt ist, setzt man lösliche Chloride hinzu, wodurch die vorher unlösliche Eisenanode löslich wird. Das noch vorhandene Sulfid wird auf diese Weise unter Abscheidung von Schwefel und Schwefeleisen in Hydroxyd übergeführt.

Das Verfahren dürfte selbst für Barythydrat zu teuer sein.

Klasse 12m, Nr. 157692, **Levi**, Dr. Giorgio, **Garelli**, Dr. Felice, und **Società Italiana dei Forni Elettrici, Rom**. Vorrichtung zum

Einfüllen und gleichzeitigen Trocknen bezw. Rösten und Zerkleinern der aus baryumkarbonathaltigen Melasserückständen oder ähnlichen teigartigen Stoffen bestehenden Beschickung von elektrischen Öfen. 4. 3. 02.

Der Gasableitungskanal liegt in dem Beschickungskanal, um die Beschickung möglichst zu trocknen. In dem Beschickungskanal ist eine Zerkleinerungsvorrichtung angebracht und außerdem Öffnungen, um die aus der Beschickung entwickelten Gase entweichen zu lassen

---

VI. Carbide.

Klasse 12, Nr. 77168, **Bullier,** L. M., **Paris.** Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle. 20. 2. 94.

Oxyde und Karbonate der Erdalkalien werden mit Kohle gemischt der Wirkung des elektrischen Stromes in einem elektrischen Ofen, z. B. dem von Moissan, ausgesetzt. Hierbei entstehen Metallcarbide von der Formel C_2Ca, C_2Ba usw. mit bemerkenswerten Eigenschaften, die eine technische Verwertung ermöglichen. Sie liefern z. B. mit Wasser Acetylen, das sich leicht zu Benzol polymerisieren läßt; ferner können sie zur Herstellung von Dijodoform, Cyanwasserstoffsäure und Cyanverbindungen dienen.

Klasse 40, Nr. 97406, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Elektrischer Ofen. 21. 3. 97.

Unter der Abstichöffnung des Ofens ist das dachförmige Versatzstück *T* (Fig. 50) angebracht. Das erschmolzene Produkt kann deshalb nach zwei Seiten frei abfließen, ohne daß das pulverförmige Rohgut herabfallen kann, da es auf dem Versatzstück *T* eine Böschung bildet.

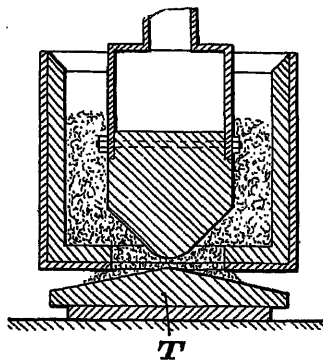



Fig. 50.

Klasse 12, Nr. 97711, **Pictet,** R. P., **Berlin.** Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. 5. 5. 96.

Das Carbidbildungsgemisch soll der Reihe nach mittels Luftgebläse, Knallgasgebläse und elektrisch erhitzt werden. Zu diesem

Zweck wird die Mischung mit überschüssiger Kohle in den Ofen gefüllt, der Kohleüberschuß durch das Luftgebläse *D* (Fig. 51) verbrannt und das Material weiter unten durch das Knallgasgebläse *F* auf 2300 bis 2400 Grad vorgewärmt. Endlich gelangt es in den Lichtbogen zwischen den Elektroden *I* (vgl. Patent Nr. 77168).

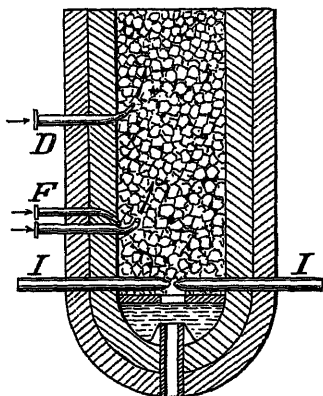



Fig. 51.

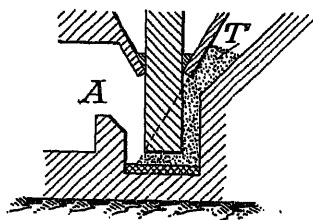



Fig. 52.

Klasse 40, Nr. 99232, **Rathenau**, Dr. W., **Bitterfeld.** Geschlossener elektrischer Schmelzofen mit einseitiger Schüttung. 14. 7. 97.

Damit die entweichenden Gase (Kohlenoxyd bei der Carbidfabrikation) das pulverförmige Rohgut nicht aufwirbeln, wird dieses einseitig aufgeschüttet (bei *T* Fig. 52) und die Gase werden auf der entgegengesetzten Seite (bei *A*) abgeführt.

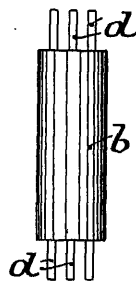
Klasse 40, Nr. 99342, **Aschermann**, Dr. H., **Kassel.** Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder Metalllegierungen und Carbiden mit Hilfe des durch Patent Nr. 94405 geschützten Verfahrens (Zusatz z. Pat. Nr. 93744). 16. 1. 98.

Das Reaktionsgemisch aus Metallsulfid und -oxyd erhält einen Zusatz von Kohle. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen entsteht dann ein Metall und das Carbid des anderen Metalles.

Vgl. das Hauptpatent (S. 93) und das Zusatzpatent Nr. 94405 (ebenda).

Klasse 40, Nr. 99956, **Wilson**, C. L., **Muma**, Ch., **Unger**, J. W., **Schneckloth**, H., **Brosius**, A. P., und **Kuchel**, J. C., **Holstein**, **V. St. A.** Elektrischer Ofen. 29. 3. 98.

Fig. 53.

Die obere bewegliche Elektrode *b* (Fig. 53) besitzt eine Anzahl Bohrungen, durch die das Material (Kalk und Kohle) in Form von Stäben *d* eingeführt wird.

Klasse 40, Nr. 100476, **Roberts**, J. L., **Niagara Falls.** Elektrischer Schmelzofen. 28. 7. 97.

Das Rohmaterial (z. B. Kalk und Kohle) wird dem Ofen durch ein endloses Transportband (aus welchem Stoff?) zugeführt; dadurch wird das Produkt in Form einer zusammenhängenden Platte erhalten, deren Breite gleich dem Elektrodenabstand ist.

Klasse 12, Nr. 102820, **Hartenstein**, H. L., **Bellaire, Belmont.** Verfahren und Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. 30. 11. 97.

Kohlenstoffhaltiges Material, das durch den elektrischen Strom erhitzt ist, wird in erhitzten Kalk eingepreßt. Der Apparat besteht aus einer zum Kalzinieren des Kalksteins dienenden Kammer, unter der eine zeitweilig abschließbare auswechselbare Schmelzkammer mit Elektroden in den Wänden und Zuleitungsrohren für das unter Druck eingeführte kohlenstoffhaltige Material angeordnet ist.

Klasse 12, Nr. 103058, **Wehner**, C., und **Kandler**, M., **Leipzig.** Darstellung von Carbiden. 19. 2. 98.

Metalloxyde (Karbonate) und Kohle werden dem Lichtbogen des Ofens getrennt oder in gesonderten Schichten zugeführt. Mehrere Öfen liegen auf der Peripherie eines Kreises und haben einen gemeinsamen, aus einem ringförmigen Kasten bestehenden Pol, der durch alle Öfen läuft und dem vor jedem Ofen das Material zugeführt wird, während hinter jedem Ofen das Carbid ausgebrochen wird.

Klasse 12, Nr. 103367, **Sebaldt**, F., **Furth b. Chemnitz.** Darstellung von Erdalkalimetallcarbiden. 31. 7. 97.

Dem Carbidbildungsgemisch werden Zinn oder Blei oder Legierungen von beiden oder Oxyde dieser Metalle in feiner Verteilung zugesetzt. Dadurch wird die Leitfähigkeit vermehrt, die Hitze gleichmäßig verteilt und die Carbidbildung erleichtert.

Klasse 40, Nr. 103587, **Wilson**, C. L., **Muma**, Ch., **Unger**, J. W., **Schneckloth**, H., **Brosius**, A. P., und **Kuchel**, J. C., **Holstein, Jowa.** Elektrischer Schmelzofen, insbesondere zur Darstellung von Calciumcarbid. 29. 3. 98.

Zur gleichmäßigen selbsttätigen Zuführung des Rohmaterials wird dieses in zylindrische Formstücke verwandelt, und diese werden durch schräg nach unten gerichtete Rohre, die mit der Stromleitung verbunden sind, so in den Ofen eingeführt, daß sie durch ihr Gewicht

nach unten rutschen und sich mit den Enden, zwischen denen der Lichtbogen spielt, berühren.

Klasse 12, Nr. 104568, **Landin, J., Stockholm.** Verfahren zur Darstellung eines für die Carbiderzeugung geeigneten Ausgangsmaterials. 17. 12. 97.

Das Rohmaterial wird durch Teer oder dgl. plastisch gemacht, zu Stücken geformt und bei Temperaturen von 300—500 Grad gebrannt. Derart vorbehandeltes Material liefert eine höhere Ausbeute an Carbid als die gewöhnliche Mischung.

Klasse 40, Nr. 104954, **Borchers,** Dr. W., **Aachen.** Verfahren zur Ausführung elektrischer Schmelzprozesse, bei denen Kohlenstoff an der Umsetzung teilnimmt. 16. 2. 98.

Die für die Umsetzung bestimmte Gesamtkohlenstoffmenge wird als Widerstand in einen elektrischen Ofen eingeschaltet und die zu zerlegende chemische Verbindung (z. B. Kalk) in nicht zu feiner Körnung ohne Zumischung von Kohle um den Kohlewiderstand herumgepackt, worauf dieser durch den Strom stark erhitzt wird.

Klasse 12, Nr. 105386, **Memmo,** R., **Rom.** Verfahren und Ofen zur Gewinnung eines industriell verwertbaren Gases bei der Herstellung von Calciumcarbid. 2. 9. 97.

Bei der Carbiddarstellung soll gleichzeitig Wassergas erhalten werden, indem man Luft, die durch das Carbid erhitzt wird, zusammen mit dem bei der Reaktion entstehenden Kohlenoxyd und Wasserdampf in das Kalkkohlegemisch bläst. Dieses wird dadurch vorteilhaft vorgewärmt.

Klasse 12, Nr. 108074, **Nicolai,** H., **Berlin.** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid. 17. 3. 98.

Das Kalk-Kohle-Gemisch wird in einer Transportvorrichtung aus feuerbeständigem, gut leitenden Material, z. B. einer U-förmigen Rinne, die den einen Pol bildet, dünn ausgebreitet, zusammengepreßt und so schnell an der zweiten, freiliegenden Elektrode vorbeigeführt. Das fertige Carbid wird von einem messerartigen Gerät abgehoben und einem Sammler zugeführt. — Durch das Verfahren soll die Erhitzung der Elektroden und die damit verbundenen Leitungsverluste vermieden werden.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 127311 (S. 70).

Klasse 12, Nr. 108548, **Landin, J., Stockholm.** Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid. 21. 4. 97.

Das Kalk-Kohle-Gemisch erhält einen Zusatz von Chlor- oder Fluorcalcium, wodurch die Masse leichter schmelzbar und homogener und der Eintritt der Reaktion erleichtert wird.

Klasse 12i, Nr. 113674, **Leede**, J., **Chicago**. Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid. 5. 1. 98.

Ein Gemisch von Kalk und schweren Kohlewasserstoffen, z. B. Pech, Bitumen, Asphalt oder dgl., wird in einer Retorte verkokt. Die erhaltene Masse enthält die Kohle in feinster Verteilung und leitet fast so gut wie reine Kohle; sie wird hierauf im elektrischen Ofen erhitzt.

Klasse 12i, Nr. 117920, **Limb**, C. M. J., **Lyon**. Verfahren zur Darstellung von Carbiden der Erdalkalimetalle aus den entsprechenden Erdalkalisulfiden oder -sulfaten. 3. 12. 99.

Carbide der Erdalkalimetalle, insbesondere Baryumcarbid, erhält man durch Erhitzen der Erdalkalisulfide mit Kohle im elektrischen Ofen. Zur leichteren Abtrennung des Schwefels wird noch ein Metall oder ein Metalloxyd zugesetzt.

Vgl. Patent Nr. 99342 (S. 66).

Klasse 40a, Nr. 118177, **Bullier**, L. M., und **La Société des Carbures Métalliques, Paris**. Verfahren zur Darstellung von Schwermetallen, bezw. deren Carbiden im Schmelzfluß. 16. 3. 99.

Aus Calciumcarbid und Halogensalzen entstehen durch doppelten Umsatz Carbide des Metalls der Salze oder das Metall selbst neben Kohlenstoff.

Klasse 12i, Nr. 122266, **Rathenau**, Dr. W., **Berlin**. Verfahren zur Darstellung von siliciumfreiem Calciumcarbid aus siliciumhaltigem Rohmaterial unter gleichzeitiger Gewinnung von Ferrosilicium oder anderen Siliciummetallverbindungen. 20. 3. 00.

Das Silicium wird an Metalle, z. B. Eisen, gebunden und zu diesem Zweck Eisen, Eisenoxyd oder dergl. zugesetzt.

Geeignet ist eine Mischung von 56 Teilen Kalk, 60 Teilen Anthrazit mit etwa 25 Proz. Kieselsäure und 28 Teilen Eisen. Es entsteht neben reinem Carbid ein Ferrosilicium mit 20 bis 25 Proz. Silicium, das sich unter dem Carbid ansammelt und getrennt abgestochen werden kann.

Klasse 12i, Nr. 125208, **Zühl**, Dr., und **Eisemann, Berlin**. Verfahren zur Darstellung von phosphor- und schwefel-

wasserstofffreies Acetylen lieferndem Calciumcarbid. 16. 3. 00.

Um die Entwicklung von Phosphor oder Schwefelwasserstoff aus dem Carbid zu verhindern, werden der Schmelzmischung oder ihren Bestandteilen Lösungen von Schwermetallen, vorzugweise des Chroms, Wolframs, Zinns und Bleis zugesetzt, so daß Schwefel und Phosphor an diese Metalle gebunden werden.

Klasse 12i, Nr. 125209, **Diesler,** Ch., **Coblenz.** Verfahren zur Darstellung von Carbiden. 20. 8. 98.

Die Bildung des Carbids im elektrischen Ofen soll bei niedrigerer Temperatur und mit geringerem Kraftaufwand vor sich gehen, wenn der Ofen verschlossen gehalten wird, die Gase also unter Druck stehen. Der Erfinder nimmt an, daß die Reduktionswirkung der Gase nachläßt, wenn sie infolge der hohen Temperatur stark expandiert sind, und will diese Expansion verhindern. 1 cbm des Kalk-Kohle-Gemisches soll durch 500 Amp. bei 50 Volt in 6 Stunden umgesetzt werden. Die Temperatur beträgt nur 1600 Grad.

Um einen hohen Gasdruck herzustellen, können statt der Oxyde Karbonate verwendet werden.

Klasse 12i, Nr. 127311, **Continentale Hochofengas-Gesellschaft m. b. H., Dortmund.** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid (Zusatz zum Patent Nr. 108074). 22. 3. 01.

Das Hauptpatent beschreibt ein Transportrad, auf dessen Peripherie die Schmelzmischung aufgebracht wird.

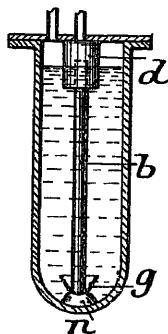
Der Prozeß soll nun bei luftdichtem Abschluß der Elektroden vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wird die obere Elektrode durch einen über dem Transportrade liegenden Ofen hindurchgeführt, der mit Schmelzgemisch angefüllt wird, das nun die Elektroden und den Bogen einhüllt.

Klasse 12i, Nr. 129226, **d'Orlowsky,** Jules, und **Douchan de Kelitch, Paris.** Verfahren und Apparat zur Darstellung von Carbid. 20. 12. 00.

Ein auf elektrischem oder nichtelektrischem Wege gewonnenes Metall oder Metalloid wird in geschmolzenem und überhitztem Zustand in ein zweckmäßig vorgewärmtes Kohlenwasserstoffbad laufen gelassen. Der Kohlenwasserstoff wird zersetzt und es entsteht ein Carbid, das durch Sättigung mit Kohlenwasserstoff gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

VII. Wasserzersetzung.

Klasse 12, Nr. 51998, **Latchinoff, D., St. Petersburg.** Vorrichtung zur Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege. 20. 11. 88.

Die bei der Elektrolyse von Ätznatronlösung oder verdünnter Schwefelsäure entstehenden Gase werden getrennt aufgefangen, getrocknet, in Gasometern gesammelt und komprimiert. Die Kompression kann selbsttätig erfolgen, indem eine genügend starke Zelle aus Gußstahl verwendet wird. In der Zelle steht ein Rohr *b* (Fig. 54), das die Anode bildet, auf dem Isolierfuß *n* und ist unten von einem Konus *g* umgeben, der den am Boden des Stahlzylinders entwickelten Wasserstoff nach außen ablenkt. Die Gase werden durch einen in den Elektrolyten eintauchenden Ebonitzylinder *d* getrennt gehalten. Wenn Schwefelsäure verwendet wird, so muß der Zylinder mit Blei verkleidet werden.

d
b
g
n
Fig. 54.

Klasse 12, Nr. 58282, **Delmard, A., Paris.** Elektrolytischer Wasserzersetzungsapparat. 23. 11. 90.

Der Apparat besteht aus einem senkrechten Eisenrohr, in welchem konzentrisch ein anderes eisernes Rohr hängt, das mit einem Asbestschlauch überzogen und unter dem Niveau des Elektrolyten (Natronlauge) mit Löchern versehen ist. Das eine Gas steigt dann im innern Rohr, das zweite in dem Zwischenraum zwischen beiden Rohren auf.

Klasse 12, Nr. 83110, **Garuti, T., Florenz.** Apparat zur Elektrolyse. 26. 7. 92.

Der Apparat, der besonders zur Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff dient, besteht aus einem in den Elektrolyten untergetauchten, unten offenen Kasten (am besten aus Blei), der durch Scheidewände in mehrere, ebenfalls unten offene Kammern zerlegt ist. In diesen sitzen abwechselnd die positiven und negativen Elektroden, die je mit einer Stromleitung verbunden sind. Die positiven und die negativen Kammern kommunizieren durch Öffnungen mit je einer ebenfalls unter dem Flüssigkeitsniveau liegenden Glocke, von der das Gas also unter Druck abgeleitet werden kann; aus demselben Grunde machen sich Undichtigkeiten sofort bemerkbar.

Klasse 12, Nr. 106226, **Société Anonyme l'Oxhydrique, Brüssel.** Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate. 26. 2. 98.

Bei der Elektrolyse von Wasser werden Scheidewände *C* (Fig. 55) zwischen den Elektroden *E* benutzt, die mit feinen Öffnungen *O* von nicht über 1 mm Durchmesser versehen sind. Diese Öffnungen bilden ein mehrere Zentimeter breites, in der Höhe der unteren Kante der Elektroden hinlaufendes Band, das für den Durchgang der Ionen, nicht aber für Flüssigkeit und Gase durchlässig ist.

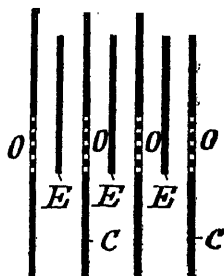



Fig. 55.

Klasse 12, Nr. 106499, **Hazard-Flamand**, M., **Boulogne-sur-Seine.** Flüssigkeitsverschluß für elektrolytische Apparate. 12. 6. 98.

Durch die Vorrichtung soll vermieden werden, daß bei Apparaten, die besonders für Wasserzersetzung bestimmt sind und bei denen die Elektroden durch Flüssigkeitsverschluß-Diaphragmen getrennt sind, eine Vermischung der Gase eintritt, wenn eine Druckverminderung um eine Elektrode herum Platz greift. Zu diesem Zweck ist der oberste Verschluß so ausgebildet, daß in dem vorgesehenen Fall das Gas nach außen entweicht.

Klasse 12, Nr. 111131, **Schmidt**, Dr. O., **Zürich.** Apparat zur Elektrolyse von Wasser. 13. 6. 99.

Der Apparat ist filterpressenartig zusammengebaut. Die Gase gehen jedes in einen Sammelraum, von deren Böden Rohre in den unteren Teil des Elektrolyseurs zurückführen. In den Sammlern trennt sich das Gas von der mitgerissenen Flüssigkeit und entweicht nach oben, während die Flüssigkeit in den Apparat zurückfließt.

Klasse 12h, Nr. 117129, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof bei Mannheim.** Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. 20. 4. 99.

Man setzt dem Anodenelektrolyten neben der zu oxydierenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure Mangansalze zu, die zu Übermangansäure oxydiert werden. Diese wirkt dann als Oxydationsmittel.

Man kann auf diese Weise schweflige Säure zu Schwefelsäure von 63,5 Grad Bé oxydieren, und aus Manganchlorür Chlor und Mangansuperoxydhydrat abscheiden.

Der Titel ist irreführend; offenbar sollen die Manganverbindungen als Sauerstoffüberträger wirken.

Klasse 12i, Nr. 135615, **Westphal, E., Steglitz b. Berlin.** Verfahren zur Darstellung von gepreßtem Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas durch Elektrolyse von Wasser. 6. 4. 00.

Der Elektrolyseur wird mit zwei Gasometern verbunden, in denen das Gas unter Druck aufgefangen wird. Gleichzeitig werden die Elektroden durch Bewegung frei von Gasblasen gehalten.

Klasse 12h, Nr. 153036, **Société Anonyme l'Oxhydrique, Brüssel.** Elektrolytischer Apparat mit getrennten, aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen. 24. 6. 02..

Ein Blech wird wie in Fig. 56a gebogen, längs *ab* und *cc* geschlitzt und die entstehenden Lappen werden wie in Fig. 56b umgebogen. Solche

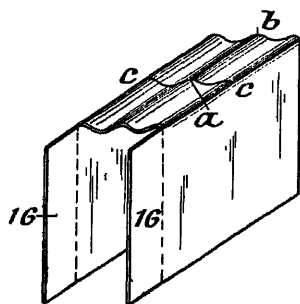



Fig. 56a.

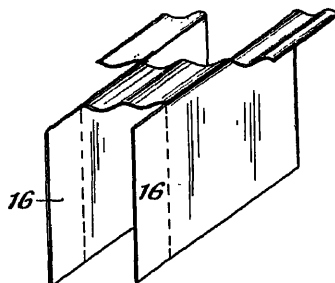



Fig. 56b.

Bleche werden, wie Fig. 56c zeigt, an den Kanten *dd* zusammengelötet, worauf die vorderenStreifen(16)umgebogen und verlötet werden. Man erhält so eine Reihe von Zellen 9 mit Öffnungen 10 und eine andere Reihe von Zellen 14 mit Öffnungen 15. — Die Anordnung wird durch Seitenwände und Boden zu einem Kasten geschlossen, auf den zwei Hauben aufgelötet werden, von denen die eine die Öffnungen 10, die andere die Öffnungen 15 bedeckt, um die entwickelten Gase getrennt aufzufangen.

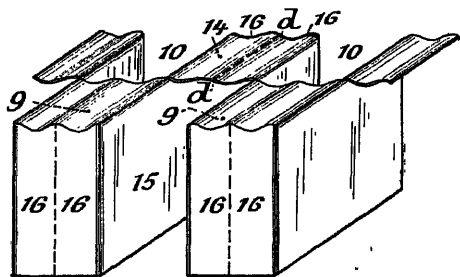



Fig. 56c.

Klasse 12i, Nr. 157474, **Garuti,** Pompeo, **Tivoli.** Vorrichtung zur Elektrolyse von Wasser. 25. 6. 02.

Eine die Elektroden trennende, gelochte Scheidewand trägt auf jeder Seite mehrere aneinander gelegte Metallgewebe oder fein ge-

lochte Metallplatten, die an ihrem oberen Teil ohne Dichtung verbunden sind, so daß die größeren Gasblasen, die sich aus der Vereinigung der kleinsten von der Ionenströmung mitgerissenen Bläschen bilden, frei in den Gasraum über ihrer Zellenabteilung aufsteigen können.

VIII. Ozon.

Klasse 12, Nr. 18723, **Hagen**, E., **Euling**. Apparat zur Darstellung von Ozon. 30. 8. 81.

Sauerstoff wird bis auf 10 cm Quecksilber oder etwas weniger verdünnt und einer kontinuierlichen elektrischen Entladung ausgesetzt. Die Ozonisierung soll 5 bis 10 Mal stärker sein als gewöhnlich.

Als Elektroden dienen ineinander steckende zylindrische Gefäße, von denen das innere mit angesäuertem Wasser gefüllt ist und das äußere in solches Wasser taucht; durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen den Gefäßen wird das Gas geleitet.

Klasse 12, Nr. 56727, **Fahrig**, E., **London**. Ozonisierungsapparat. 22. 6. 90.

Die Elektrodenplatten *aa* (Fig. 57) sind zur Vergrößerung der bei der dunklen Entladung wirksamen Oberfläche von einer Seite her so durchlocht, daß auf der anderen Seite zylindrische oder abgestumpft konische Erhöhungen *a'a'* entstehen. Hierdurch wird auch die Dauerhaftigkeit der Platten erhöht. *b* ist die (bekannte) Isolierung.

Fig. 57.

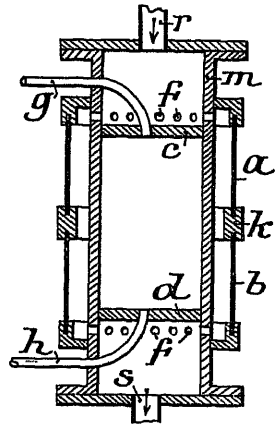
Klasse 12, Nr. 59565, **Siemens & Halske, Berlin.** Neuerungen an Ozonröhren. 26. 3. 91.

Das Rohr *m* (Fig. 58) aus isolierendem Material ist konzentrisch von zwei leitenden Rohren *a* und *b* umgeben, die in den Ringen *kkk* stecken und so abgeschlossene ringförmige Räume um das Rohr *m* herum bilden. Die Luft tritt durch *r* in das Rohr *m*, durch Löcher *f* in die ringförmigen Außenräume, durch ebensolche Löcher in den unteren Teil von *m* und durch *s* aus. Bei *g* tritt Kühlwasser

in den durch die Platten *c* und *d* abgeschlossenen Raum des Rohres *m* und durch *h* aus diesem wieder aus. *a* und *b* werden mit entgegengesetzten Polen einer Elektrizitätsquelle verbunden.

Fig. 58.

Klasse 12, Nr. 61319, **Fahrig,** E., **London.** Verfahren und Apparat zur Erzeugung ozonhaltiger Luft im Großen mittels Elektrizität. 22. 6. 90.

Luft wird zuerst gegen eine Reihe von Filtertüchern gepreßt, die mit einer Albuminschicht überzogen sind, so daß sie nach dem Durchgang sauerstoffreicher (?) und frei von mechanisch beigemengten Verunreinigungen ist. Hierauf wird sie in einem Gefäß mit Heizschlange erhitzt, mit Chlorcalcium und zuletzt mit Schwefelsäure getrocknet und in einem Schlangenrohr auf 4 Grad abgekühlt. So vorbereitet gelangt sie zuerst in zwei nebeneinander und von da in zwei hintereinander angeordnete Ozonisatoren, um endlich in einem Gasometer aufgefangen zu werden.

Klasse 12, Nr. 72050, **Korda,** D., **Paris.** Verfahren und Apparat zur Ozonerzeugung mit Hilfe eines elektrischen Drehfeldes. 26. 1. 92.

Durch Anwendung mehrphasiger Wechselströme wird ein elektrisches Drehfeld hergestellt, das zwischen den wirkenden Elektroden Entladungen wechselnder Polarität erzeugt. Der zu ozonisierende Sauerstoff wird auf diese Weise möglichst ausgiebig behandelt. Zur Erhöhung der Spannung der Entladungsstrahlen des mit schwacher Spannung eingeführten Stromes werden unter Benutzung der Kapazität des Ozonisators Selbstinduktionsspulen eingeschaltet, wobei zur Konzentrierung der Entladungsstrahlen ein Körper von hoher Dielektrizitätskonstante angeordnet werden kann. Der unter hohem Druck zugeführte Sauerstoff kühlt die Ozonröhre durch seine Expansion.

Klasse 12, Nr. 74430, **Tindal,** H., **Amsterdam.** Ozonisierapparat. 12. 10. 93.

Das Gas streicht in einem geschlossenen Apparat zwischen einer Reihe von Glasröhrchen hindurch und wird dabei in bekannter Weise ozonisiert. Da der Betrieb es mit sich bringt, daß nicht

immer sämtliche Röhrchen verwendet werden, so sind verstellbare Glaswände und Schieber angebracht, um das Gas zu zwingen, nur zwischen den gerade wirksamen Elektroden hinzustreichen.

Klasse 12, Nr. 80946, **Schneller, A., Aarlanderveen-Alfen.** Verfahren, Sauerstoff zu ozonisieren. 21. 1. 94.

Um die Bildung von Flammenbogen zu vermeiden, wird zwischen Stromquelle und Entladerflächen ein Widerstand eingeschaltet.

Klasse 12, Nr. 83298, **Tindal,** Baron H., **Amsterdam.** Verfahren zur Ozonerzeugung. 30. 11. 94.

Zwischen den einzelnen Durchladungsabteilungen sind Kühlvorrichtungen für die durchstreichenden, in den vorher durchstrichenen Abteilungen erwärmten, molekular oder chemisch veränderten gasförmigen Stoffe angebracht.

Klasse 12, Nr. 83299, **Tindal,** Baron H., **Amsterdam.** Ozonerzeugungsapparat. 30. 11. 94.

Bei Ausbildung des Verfahrens nach Patent Nr. 80946 (s. ob.) hat sich ergeben, daß die zu verwendenden Widerstände am besten aus Flüssigkeiten bestehen. Bei etwaiger Funkenbildung wird die Flüssigkeit verdampft und dadurch der Strom unterbrochen.

Klasse 12, Nr. 93592, **Bonna,** Dr. A. E., **Le Royer,** Dr. A., und **van Berchem, Genf.** Apparat, um Gase elektrischen Entladungen auszusetzen. 25. 6. 96.

In einem zylindrischen Behälter liegt an der Wand eine Spirale als der eine Pol; der zweite Pol liegt in der Zylinderachse und bildet außen den Kern eines Elektromagnets, der in den Entladungsstromkreis eingeschaltet ist. Infolgedessen rotieren die Entladungen um den zweiten Pol und das Gas wird vollständig von ihnen getroffen (Fig. 59).

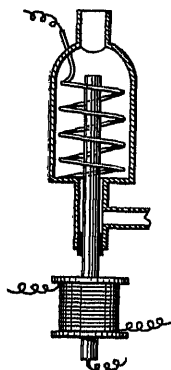



Fig. 59.

Klasse 12, Nr. 96058, **Andreoli,** E., **Camberwell.** Dreikammeriger Ozonapparat. 4. 8. 96.

Der Apparat bezweckt, die ozonisierte Luft schnell zersetzenden Einflüssen zu entziehen. Zu diesem Zweck sind drei Kammern angeordnet; der ersten wird die Luft zugeführt, die zweite enthält die Elektroden und aus der dritten wird die ozonisierte Luft durch ein weites Rohr abgeführt. Die Elektroden sind hohl und werden von

Kühlwasser durchströmt, das ihnen durch zwei voneinander isolierte Leitungen zugeführt wird.

Klasse 12, Nr. 96400, **Otto, M., Neuilly.** Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. 5. 6. 97.

Die Elektroden des Apparates, der besonders zur Darstellung von Ozon bestimmt ist, stehen sich ohne Dielektrikum gegenüber. Die eine steht fest, die andere rotiert, und durch geeignete Erhöhungen oder Ausschnitte in der rotierenden Elektrode wird eine zeitweise eintretende, sofort wieder unterbrochene Entladung bewirkt. Dadurch werden Kurzschlüsse oder Erhitzung der Elektroden vermieden.

Vgl. die Zusatzpatente Nr. 106514 (S. 78) und Nr. 120688 (S. 79).

Klasse 12, Nr. 99684, **Ortt, J. F. L., Haag.** Vorrichtung zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen. 2. 10. 97.

Um Funken- und Lichtbogenbildung in Ozonapparaten zu vermeiden, wird der Abfluß des elektrischen Stromes dadurch erleichtert, daß messer- und schneidenförmige Elektroden verwendet werden, die einer glatten, ebenen Platte ohne zwischengeschaltetes Dielektrikum gegenüber liegen.

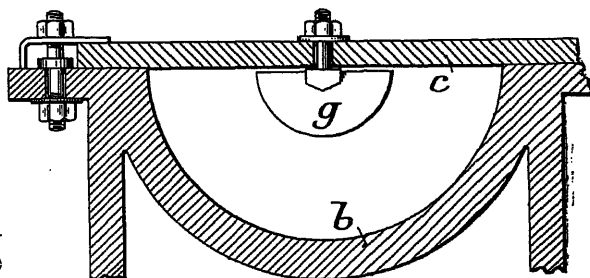
Vgl. die Zusatzpatente Nr. 104747 (S. 78) und Nr. 125695 (S. 80).

Klasse 12, Nr. 102629, **Abraham, H.,** und **Marmier, L., Paris.** Apparat zur Erzeugung von Ozon. 12. 8. 97.

Um Ozon mit funkenlosen Entladungen zu erzeugen, wird zu dem eigentlichen Ozonerzeuger ein sogenannter Deflagrator parallel geschaltet, in dem eine Entladung vor sich geht, der man am besten die Form eines rechtwinklig übertretenden, weißen, leuchtenden Funkenstrahls gibt. — Man kann noch einen sekundären Ozonerzeuger im Nebenschluß zu dem Entladungsstromkreis anordnen.

Klasse 12, Nr. 103659, **Tindal, H., Amsterdam.** Apparat zur Ozonerzeugung. 7. 6. 98.

Fig. 60.

Der eine Pol ist als halbzylindrische Rinne *b* (Fig. 60) ausgebildet und durch eine Glasplatte *c* geschlossen. Den andern Pol bilden die konzentrisch angeordneten Metallscheiben *g*.

Klasse 12, Nr. 104747, **Ortt**, Jonkheer F. L., **Haag.** Vorrichtung zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen (Zusatz zum Patent Nr. 99684). 2. 9. 98.

Der messerartige „Entlader“ des Apparates nach Patent Nr. 99684 ist auf der Seite, nach welcher die Entladung stattfindet, mit einem gezahnten Rande versehen. Nach einer Ausführungsform wird der Entlader durch dicht nebeneinander angeordnete Nadeln oder Stifte gebildet, die an geeigneten Trägern befestigt sind

Klasse 12, Nr. 106514, **Otto**, Dr. M., **Neuilly.** Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen (Zusatz zum Patent Nr. 96400). 30. 3. 99.

Der Apparat nach Patent Nr. 96400 wird so ausgeführt, daß die Entladungen durch drehbare Trennungsscheiben eingeleitet und unterbrochen werden, die zwischen je zwei festen Elektroden angeordnet und abwechselnd in leitende und nichtleitende Felder eingeteilt sind. Durch diese Anordnung wird Kurzschlüssen selbsttätig vorgebeugt.

Klasse 12, Nr. 106711, **Abraham**, H., und **Marmier**, L., **Paris.** Verfahren zur ununterbrochenen Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern während des Betriebes. 12. 8. 97.

Um die Elektroden wirksam zu kühlen und gleichzeitig ihre vollständige Isolation zu ermöglichen, wird der Zufluß und der Abfluß des Kühlwassers abwechselnd periodisch unterbrochen; das Wasser fließt dabei ununterbrochen durch jede von beiden Elektrodenreihen. — Durch diese Art der Kühlung wird die Anwendung von Ozonerzeugern großen Umfanges (von mehreren hundert Kilowatt) ermöglicht.

Klasse 12, Nr. 108376, **Verley**, A., **Courbevoie b. Paris.** Verfahren zur elektrischen Darstellung von Ozon. 20. 8. 97.

Das Ozon wird durch Schwingungen höherer Frequenz erzeugt. Zu dem Ozonisator *O* (Fig. 61) ist ein Kondensator *C* parallel geschaltet, und zwischen dem Kondensator und Ozonisator ist eine Funkenstrecke *a b* vorgesehen. *T* ist ein Transformator mit den Polklemmen *PP*. Die Vorrichtung erlaubt eine günstige Ausnützung der elektrischen Energie bei geringer Wärmeentwicklung.

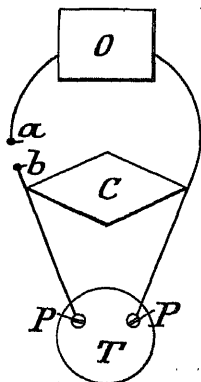



Fig. 61.

Klasse 12g, Nr. 117563, **Yarnold**, R. J., **Streatham Hill.** Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. 16. 7. 99.

Statt wie bisher zwischen den Elektroden von Ozonapparaten nur eine oder zwei Luftschichten anzubringen, sollen mehrere Dielektrika zwischen die Elektroden so eingeschaltet werden, daß Luft- oder Gaskanäle zwischen den Dielektrika entstehen. Die Anordnung kann beispielsweise konzentrisch sein. Dadurch soll eine hohe Stromdichte und gleichmäßige Entladung ermöglicht werden.

Klasse 12i, Nr. 120111, **Naamloze Vennootschap Industrieele Maatschappij „Ozon", Haag.** Verfahren zur Erzeugung von Ozon. 23. 10. 97.

Um möglichst wenig Wärme zu erzeugen, werden schwache Spannungen und große Entladungsflächen verwendet, d. h. ein Primärstrom von 0,7 bis 0,95 Watt auf 929 qcm (1 Quadratfuß engl.) Entladungsfläche. Beispielsweise beträgt der Primärstrom 5 Amp. bei 100 Volt, der Sekundärstrom 0,13 Volt bei 3500 Volt.

Klasse 12, Nr. 120173, **Elworthy**, W., **Crouch End.** Apparat zur Darstellung von Ozon. 8. 6. 00.

Der Apparat besteht aus zwei Kammern, die durch eine Scheidewand getrennt sind. Durch diese gehen dielektrische Rohre hindurch, in denen die Leiter liegen, die den einen Pol bilden, und zwar so, daß sie die Rohre nicht berühren und die zu ozonisierende Luft an ihnen vorbei von der einen Kammer in die zweite treten kann. In der zweiten Kammer sind die Rohre von Spiralen umgeben, die den zweiten Pol bilden. Die Luft wird in den Rohren teilweise und außerhalb vollständig ozonisiert (Fig. 62).

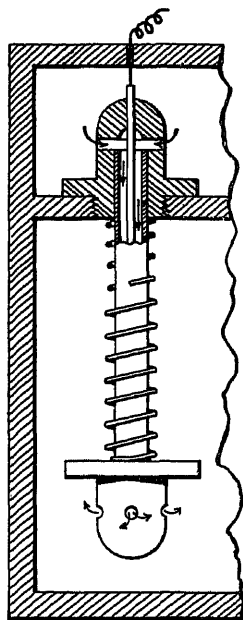



Fig. 62.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 156531 (S. 81).

Klasse 12i, Nr. 120688, **Otto**, Dr. M., **Neuilly.** Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen (Zusatz zum Patent Nr. 96400). 12. 12. 99.

Der Ozonerzeuger ist ein zylindrisches Gefäß, in dessen Achse eine Welle sich dreht, auf der eine Anzahl scharfränderiger Stahlscheiben sitzt. Das Gefäß bildet den einen und die Scheiben, deren Umfang etwa 30 mm von dem Gefäßmantel entfernt ist, den anderen Pol. Die Scheiben haben Ausschnitte und sind so angeordnet, daß die Ausschnitte einer Schraubenlinie folgen. Der Mantel einerseits ist auf einem Teile des Umfanges unterbrochen und dort durch eine nichtleitende Platte geschlossen. Wenn sich ein Lichtbogen oder Funken gebildet hat und die betreffende Scheibe dieser Platte gegenüberkommt, so reißt der Bogen oder Funke ab (Fig. 63).

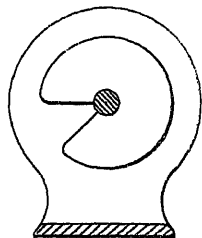



Fig. 63.

Klasse 12i, Nr. 123514, **Siemens & Halske**, Aktien-Gesellschaft, **Berlin.** Apparat zur Verhütung eines Niederschlages von Feuchtigkeit in Ozonapparaten. 28. 8. 00.

Eine in dem Apparat befindliche Platte (Nichtleiter) wird mit Wasser gekühlt, so daß sie zuerst feucht wird. Dadurch wird ein Alarmsignal ausgelöst.

Ohne diese Sicherheitsvorrichtung würde ein Niederschlag von Feuchtigkeit Kurzschluß im Apparat hervorrufen.

Klasse 12h, Nr. 125695, **Ortt**, J. F. L., **Haag.** Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen (Zusatz zum Patent Nr. 99684). 19. 3. 01.

Die Erfindung betrifft eine bestimmte Ausführung der Elektroden für Apparate nach Patent Nr. 99684 und 104747. Die eine Elektrode, der „Entlader", ist nach Patent Nr. 104747 ein mit nebeneinanderliegenden Spitzen versehener Träger, die andere ein Metallstab.

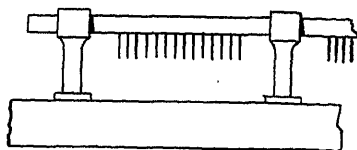



Fig. 64.

Die beiden Elektroden werden nun durch isolierende Träger verbunden (Fig. 64) und frei in den Apparat eingesetzt, so daß sie leicht hineingebracht und herausgenommen werden können und ihr Abstand regulierbar ist, ohne daß sie an der Apparatwand befestigt zu werden brauchen.

Klasse 12i, Nr. 131398, **Swan**, William Aretus, und **Morris**, John Parker, **London.** In die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon. 11. 5. 01.

Ein kleiner Transformator, ein Ozonapparat und ein elektrisch angetriebener Luftpropeller sind auf einen Glühlampensockel aufgebaut.

Klasse 12i, Nr. 133759, **Siemens & Halske**, Aktien-Gesellschaft, **Berlin.** Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung. 8. 11. 01.

Um Störungen an Ozonapparaten durch das Kühlwasser zu verhindern, wird im unteren Teil des Gasraumes eine Stromschlußvorrichtung angebracht, die beim Eindringen von Wasser den Strom schließt und ein Signal gibt.

Klasse 12i, Nr. 134929, **Siemens & Halske**, Aktien-Gesellschaft, **Berlin.** Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. 25. 8. 00.

Um einen möglichst hohen Ozongehalt zu erzielen, wird die Luft im Kreislauf durch den Ozonisator geführt. Die Luft kann dann eine große Geschwindigkeit erhalten, womit eine Erhöhung des Wirkungsgrades verbunden ist.

Klasse 12i, Nr. 156531, **Elworthy**, William, **London.** Apparat zur Darstellung von Ozon (Zusatz zum Patent Nr. 120173). 8. 10. 03.

Der Apparat nach dem Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß die äußere Elektrode mit einer nichtleitenden Röhre umgeben ist, zu dem Zweck, für den Luft- oder Sauerstoffstrom neben dem Weg durch das Innere des dielektrischen Rohres noch einen zweiten begrenzten Weg um das dielektrische Rohr zu schaffen.

IX. Stickstoffverbindungen.

Klasse 75, Nr. 11489, **Müller**, W., und **Geisenberger**, Ed., **Brüssel.** Apparat zur Gewinnung von Ammoniak unter Benutzung des Stickstoffs der Luft. 10. 6. 79.

Feuergase werden durch Ätzkalk von Kohlensäure befreit, so daß fast reiner Stickstoff übrig bleibt. Aus Wasserdampf und glühendem Koks wird Wasserstoff hergestellt. Beide Gase werden sorgfältig gemischt und gehen durch ein Glasrohr, in dem zwischen Metalldrähten der elektrische Funke überschlägt, wodurch Ammoniak gebildet wird.

Das Verfahren ist wohl nur auf dem Papier ausführbar.

Klasse 75, Nr. 12364, **Müller**, W., und **Geisenberger**, Ed., **Brüssel.** Verfahren zur Fabrikation von Ammoniak, sowie die dabei zur Verwendung kommenden Apparate. 17. 6. 79.

Durch Erhitzen von Nitraten und Nitriten (z. B. Baryumnitrat und -nitrit) werden nitrose Dämpfe erzeugt, die mit Wasserdampf über glühende Kohle geleitet und so in Ammoniak verwandelt werden. Der alkalische Rückstand der zersetzten Salze wird in einem geschlossenen Topf aus Steingut in die ursprünglichen Salze zurückverwandelt. Zu diesem Zweck werden in den Topf Sauerstoff und Luft eingeführt und durch elektrische Funken zur Verbindung gebracht.

Da jetzt sehr billiges Ammoniak aus Kokereien zur Verfügung steht, so würde man wohl die aus Luft zu erhaltenden Stickstoffverbindungen lieber in Form von Salpetersäure zu gewinnen suchen.

Klasse 12, Nr. 20722, **Prim**, G. **Mons.** Verfahren zur Herstellung salpetriger Dämpfe vermittelst der Elektrizität aus der atmosphärischen Luft. 15. 3. 82.

Die Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff geschieht durch Funken und stille Entladung gleichzeitig, wobei der durch den Funken hervorgerufene Extrastrom die funkenlose Entladung (zwischen zwei Platten) verstärkt. Die Gase werden komprimiert verwendet und der Behälter sehr groß genommen, damit die Luft ohne starke Strömung, die der Reaktion schadet, erneuert werden kann.

Klasse 12, Nr. 91814, **Mehner**, Dr. H., **Charlottenburg.** Verfahren zur Darstellung von Cyangas. 15. 6. 95.

Ein geschmolzenes Cyanid, z. B. Cyanbaryum, wird mit einer durch den Strom glühend gemachten Kohle als Kathode elektrolysiert und dabei Stickstoff an die Kathode geleitet. An der Anode entwickelt sich Cyangas, an der Kathode wird Cyanbaryum unter Bindung des Stickstoffs und des Kohlenstoffs zurückgebildet.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 94493 (s. u.).

Klasse 12, Nr. 93852, **Huntington**, A. K., **London.** Verfahren zur Herstellung von Blausäure. 1. 2. 96.

Eine Mischung von Acetylen und Stickoxyd wird, am besten mittels elektrischen Funkens, verpufft. Es entsteht Blausäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff ($C_2H_2 + NO = CNH + CO + H$). Durch die Explosion kann ein Gasmotor getrieben werden (!).

Klasse 12, Nr. 94493, **Mehner**, Dr. H., **Charlottenburg.** Verfahren zur Darstellung von Cyaniden (Zusatz zum Patent Nr. 91814). 29. 11. 95.

Bei dem Verfahren nach Patent Nr. 91814 wird an der positiven Elektrode eine Substanz angebracht, deren Kation das Cyanion aufnimmt, so daß kein freies Cyan entwickelt wird. Für diesen Zweck ist Kochsalz geeignet, das dann Chlor als verwertbares Anodenprodukt liefert. Das geschmolzene Kochsalz wird von dem Cyanid durch ein Diaphragma getrennt.

Klasse 75, Nr. 95532, **Nithak,** Dr. R., **Nordhausen.** Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Stickstoffverbindungen (besonders Ammoniak und Ammoniumnitrat) aus atmosphärischem Stickstoff. 18. 7. 96.

Wasser wird unter hohem Druck mit Stickstoff gesättigt erhalten und elektrolysiert. Es bildet sich an der Kathode Ammoniak, an der Anode Salpetersäure. In die Sauerstoffzelle wird zur vollständigeren Bindung des dort entladenen Sauerstoffs konzentrierte Ammoniaklösung geleitet.

Das Verfahren ist schon wegen der geringen Löslichkeit von Stickstoff in Wasser praktisch unausführbar.

Klasse 75, Nr. 85103, **Siemens & Halske, Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff mittels dunkler elektrischer Entladung. 3. 8. 94.

Die Bildung von Salpetersäure aus Luft (Stickstoff und Sauerstoff) durch dunkle elektrische Entladungen wird gefördert, wenn man die Gase trocknet und ihnen trockenes Ammoniakgas beimischt. Die Wirkung wird durch vorherige Ozonisierung der Luft noch verstärkt.

Klasse 12, Nr. 88999, **Mehner,** Dr. H., **Charlottenburg.** Verfahren zur Darstellung von Nitriden. 15. 6. 95.

Sauerstoffverbindungen von Bor, Silicium, Magnesium usw. werden mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt und Stickstoff hindurchgeblasen.

Klasse 12k, Nr. 133457, **Boehringer,** C. F., und Söhne, **Waldhof-Mannheim.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. 26. 7. 01.

Die Darstellung geschieht durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure bei niederer Temperatur und unter allmählicher Zugabe der Salpetersäure.

Vgl. das folgende Zusatzpatent.

Klasse 12k, Nr. 137697, **Boehringer,** C. F., und Söhne, **Waldhof-Mannheim.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin (Zusatz zum Patent Nr. 133457). 25. 2. 02.

Die Salpetersäure wird statt bei Gegenwart von Schwefelsäure in Gegenwart eines andern sauren Elektrolyten elektrolytisch reduziert.

Klasse 12k, Nr. 149594, **The Ampere Electro-Chemical Company, Portchester.** Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden. 24. 4. 00.

Eine Mischung von Carbid und grobgekörntem Koks wird im elektrischen Ofen erhitzt, wodurch das Carbid schmilzt und die Koksteilchen eingehüllt werden. Hierauf wird die Masse so weit abgekühlt, daß sie gerade erstarrt, und dann mit Stickstoff behandelt.

Klasse 12k, Nr. 150878, **Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Calciumcyanamid. 22. 3. 02.

Calciumcarbidbildungsgemische werden bei einer Temperatur, die oberhalb der zur Aufnahme von Stickstoff durch Calciumcarbid erforderlichen Temperatur, aber unterhalb der Carbidbildungstemperatur liegt (vorteilhaft 2000 Grad), mit Stickstoff behandelt. Zweckmäßig wird mehr Kohle, als zur Bildung des Carbids erforderlich wäre, eventuell organisch gebundene, zugesetzt.

Das bekannte vielversprechende Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Stickstoffdüngers.

Klasse 12h, Nr. 152805, **Pauling,** Harry, **Brandau.** Verfahren und Apparat zum Behandeln von Gasen, Gasgemischen, Dämpfen usw. mittels des elektrischen Funkens. 4. 9. 01.

Das Gas wird wie bekannt durch die hohlen Elektroden zu- und abgeleitet. Die Elektrode, durch die das Gas eingeblasen wird, endet in einer Spitze, die andere in einer Platte. Die Funken bilden daher einen Kegel, der mit der Bahn des größten Teiles der strömenden Gase übereinstimmt.

Klasse 12h, Nr. 157629, **Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin.** Verfahren und Apparat zur Behandlung von Gasen, Dämpfen u. dergl. mit elektrischen Funken. 10. 9. 01.

Die Funkenbahn wird in einer Ebene so rasch gewechselt, daß sie zu einem breiten, geradlinigen Band ausgezogen erscheint, gegen das die Gase usw. geblasen werden. — Der Apparat besteht aus einer drehbaren Trommel aus nichtleitendem Stoff, um die eine Spirale aus einem Leiter herumgelegt ist, die den einen Pol eines

Funkeninduktors bildet. Der andere Pol ist eine in einiger Entfernung von der Trommel parallel zu ihrer Achse angebrachte Metallleiste. In das zwischen beiden Polen entstehende Funkenband wird das Gas aus Düsen geblasen, die ebenfalls parallel zur Trommelachse angebracht sind.

Klasse 12k, Nr. 157287, **Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege. 12. 9. 01.

Eine Mischung aus Wasserstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd wird der Einwirkung einer Kontaktsubstanz, z. B. Platinschwamm, ausgesetzt in der Weise, daß die Temperatur nicht über 80 Grad steigt, wobei zur Beschleunigung der Reaktion noch dunkle elektrische Entladungen angewendet werden können.

X. Schwermetalle.

a) Auf nassem Wege.

Allgemeines.

Klasse 40, Nr. 6048, **Andre, E., Ehrenbreitstein.** Verfahren zur Darstellung von Metallen und Metallverbindungen auf elektrolytischem Wege. 1. 11. 77.

Als Anoden dienen die „Steine“ oder „Speisen“. Soll nur Kupfer niedergeschlagen werden, so wird ein Bad von verdünnter Schwefelsäure verwendet; zuletzt nimmt man eine Kohlenanode.

Aus der verbleibenden Lösung wird das Eisen durch Zusatz von Ammoniak und Einleiten von Luft entfernt, und eventuell das Nickel aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch niedergeschlagen. Als Anoden dienen Zink- oder Eisenbleche, die von den Kathoden durch Diaphragmen, am besten doppelte, getrennt sind.

Kupfer und Nickel zusammen werden aus ammoniakalischer Lösung (Ammoniumsulfat) niedergeschlagen. Das Nickel wird aus dem pulverförmigen Gemisch mit dem Magneten herausgezogen (?).

Um die Metalle aus Legierungen, z. B. Münzen, zu scheiden, wird zwischen Anode und Kathode ein Diaphragma beispielsweise aus Kupfergranalien angebracht. Gold bleibt an der Anode, Silber wird durch das Kupfer niedergeschlagen und Kupfer wird an der Kathode gefällt.

Sich polarisierende Anoden sollen konisch sein und rotieren.

Klasse 40, Nr. 22429, **Marchese**, E., **Genua.** Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege. 2. 5. 82.

Sulfidische Erze werden z. B. in Blechkästen gebracht, Metallklötze zur Stromzuleitung fest auf die Oberfläche des Erzes gelegt und dieses so als Anode benutzt. Der Schwefel scheidet sich ab und das Erz geht als Sulfat, Nitrat usw. in Lösung. Beispielsweise wird Kupfer aus Eisenkies niedergeschlagen, ohne eine Spur von Eisen.

Macht man das Sulfid zur Kathode, so entsteht Schwefelwasserstoff und das Metall wird niedergeschlagen.

Leitet das Erz nicht genügend, so muß es durch Schmelzen mit reicheren Erzen konzentriert werden.

Klasse 40, Nr. 24876, **Body**, M., **Lüttich.** Verfahren zur Scheidung von Metallen aus Mineralien mit Hilfe der Elektrolyse und Amalgamation. 16. 5. 83.

Das feingepulverte Mineral, aus einer Schwefel- oder Sauerstoffverbindung bestehend, wird an der Luft oxydiert oder geröstet, mit Ferrisalzen oder Ferrisalzen und Kochsalz gemischt und die Mischung auf eine als negative Elektrode dienende Platte aus komprimierter Kohle oder Metall gebracht. Unter dem Einfluß des Stromes verwandeln sich die Ferrisalze in Ferrosolze, und die Metalle werden aufgelöst und gefällt. Die Ferrosalze können in Ferrisalze zurückverwandelt werden.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 26136 (folgt).

Klasse 40, Nr. 26136, **Body**, M., **Lüttich.** Verfahren zur Scheidung von Metallen aus Erzen durch Elektrolyse und Amalgamation (Zusatz zum Patent Nr. 24876). 19. 6. 83.

Bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent findet nach einer Ausführungsform Lösung und Fällung in einem durch Zwischenwände geteilten Kasten statt, und die Zwischenwände haben Aussparungen, die mit durchbrochenen Gußeisenplatten bedeckt sind. An Stelle dieser Platten sollen Platten aus Filz und dgl. verwendet werden.

Klasse 40, Nr. 38193, **Leuchs**, G., **Nürnberg.** Elektrolytische Darstellung von Kupfer, Zink, Silber, Blei und Bleisuperoxyd vermittelst ihrer Bor- und Kieselfluorverbindungen. 13. 5. 86.

Um recht dichte Niederschläge zu erhalten, werden die Bor- und Kieselfluorverbindungen der Metalle als Elektrolyt benutzt.

Klasse 40, Nr. 41061, **Stolp, C., Santiago de Chile.** Neuerung in der elektrolytischen Gewinnung von Metallen aus Erzen und Schmelzprodukten und Einrichtung dazu. 12. 11. 86.

Das Verfahren beruht im wesentlichen darauf, daß das Erz in Anodenzellen, die durch ein poröses Diaphragma abgeschlossen sind, der Einwirkung von naszierendem Chlor aus einer Chloridlösung ausgesetzt wird, wodurch das Metall gelöst wird und auf Kathoden niedergeschlagen werden kann. Die Anodenzellen werden in Bassins eingesetzt, in denen zwischen je zwei mit den Diaphragmen einander zugekehrten Zellen eine Kathode hängt. Die Anode kann auch ein senkrechter rotierender Kohlezylinder sein, der von dem als Rohr ausgebildeten Diaphragma umgeben ist; das Erz bewegt sich dann andauernd von oben nach unten durch den Zwischenraum.

Klasse 40, Nr. 42243, **Siemens & Halske, Berlin.** Neuerung bei der elektrolytischem Gewinnung von Kupfer und Zink. 14. 9. 86.

Die gepulverten, gerösteten oder geschmolzenen Schwefelerze werden mit Ferrisulfat ausgelaugt. Dies wird in den Bädern selbst erzeugt, indem man den aus Kupfer- oder Zink- und Ferrosulfat bestehenden Elektrolyten zunächst in die Kathodenräume, wo Zink und Kupfer gefällt werden, und dann in die mit unlöslichen Anoden versehenen Anodenräume führt, wo Ferro- in Ferrisulfat verwandelt wird. Hierauf durchströmt der Elektrolyt die Auslaugegefäße und löst die geschwefelten Erze unter Reduktion des Ferrisulfats zu Ferrosalz.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 48959.

Klasse 40, Nr. 48959, **Siemens & Halske, Berlin.** Neuerung bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink (Zusatz zum Patent Nr. 42243). 3. 1. 89.

Das Verfahren nach Patent Nr. 42243 wird dahin ergänzt, daß das Metall der Erze in geheizten Rinnen aufgelöst wird, die mit Blei ausgeschlagen sind und in denen sich mit Schaufeln besetzte Walzen gegeneinander drehen. — Die Zellen haben am Boden wagerechte Platten aus Retortenkohle oder gewelltem Blei, darüber die als drehbare Zylinder ausgebildeten Kathoden und zwischen Anode und Kathoden ein Filter.

Klasse 40, Nr. 64601, **Dyes, L. G., Bremen.** Elektrolytische Zugutemachung von Erzen und Hüttenprodukten, welche Silber und andere Metalle enthalten (Zusatz zum Patent Nr. 53782). 13. 12. 88.

Statt unlöslicher Kohleanoden werden solche verwendet, die Eisen oder Schwefeleisen enthalten. Das sich hierbei bildende Eisenchlorid wird zur Auslaugung kupfer- und silberhaltiger Erze verwendet und die übermäßige Anreicherung an Eisenchlorür durch Einblasen von Luft in die neutrale Kupferchlorür-Eisenchlorürlösung, oder durch Kupferoxyd oder Oxydul oder Alkalien, Erdalkalien oder deren Karbonate verhindert.

Das Hauptpatent s. im Kapitel Xd S. 103.

Klasse 40, Nr. 65482, **Dyes**, L. G., **Bremen.** Verfahren der Reduktion des in der Anodenflüssigkeit elektrolytisch erzeugten Kupferchlorids zu Kupferchlorür (2. Zusatz zum Patent Nr. 53782). 6. 5. 91.

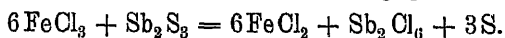
Das in der Anodenflüssigkeit elektrolytisch erzeugte Kupferchlorid wird durch Behandlung mit Eisenoxydullösung oder Eisenoxydulkarbonat, die in der Lösung selbst erzeugt werden können, oder durch schweflige Säure zu Kupferchlorür reduziert.

Klasse 40, Nr. 66185, **Pertsch**, A., **Frankfurt a. M.** Elektrolytische Gewinnung von Zink, Eisen, Blei, Kupfer unter Zusatz von Oxalat. 20. 3. 92.

Für gewöhnlich entstehen bei der Elektrolyse von Chloridlösungen Haloidsäuren. Dies kann verhindert werden durch einen Zusatz von Oxalaten, z. B. von Zinkoxalat zu einer Lösung von Chlorzink.

Klasse 40, Nr. 66547, **Koepp**, Rudolph, **& Co.**, **Oestrich.** Gewinnung von Antimon. 12. 4. 92.

Schwefelantimonhaltige Stoffe werden mit Eisenoxydsalzen allein oder in Gegenwart von Halogensalzen, z. B. Kochsalz, behandelt, wobei das Eisenoxydsalz zu Oxydulsalzen reduziert, Schwefel abgeschieden wird und Antimonoxyd in Lösung geht.

$$6 FeCl_3 + Sb_2S_3 = 6 FeCl_2 + Sb_2Cl_6 + 3 S.$$

Die erhaltene Lösung wird elektrolysiert, wobei an der Kathode das Antimon metallisch abgeschieden und an der Anode das Eisenoxydulsalz wieder zu Oxydsalz regeneriert wird, so daß es von neuem zur Auflösung von Antimon dienen kann.

Klasse 40, Nr. 91002, **Sinding-Larsen**, A., **Christiania.** Verfahren zur Metallgewinnung. 29. 2. 96.

Das Material, das das zu gewinnende Metall an Schwefel, Sauerstoff oder Silicium gebunden enthält, wird in der Hitze und bei Luftabschluß ohne Zusatz von Kohle mit einem gasförmigen

Halogen behandelt. Die entstehende Metallhalogenverbindung wird ausgelaugt und elektrolysiert. Das freiwerdende Halogen wird wieder für die erste Phase des Prozesses verwendet.

Klasse 40, Nr. 92023, **Siemens & Halske**, Aktien-Gesellschaft, **Berlin.** Verfahren zur Extraktion von Metallen. 28. 3. 96.

Die ungerösteten, fein verteilten Erze werden bei gewöhnlicher Temperatur trocken chloriert. Die entstandenen Chloride werden durch aufeinanderfolgende Auswaschungen mit verschiedenartigen Laugen getrennt gewonnen und elektrolysiert, wodurch das verbrauchte Chlor und die Waschlaugen wiedergewonnen werden.

Klasse 40, Nr. 100975, **Oberschlesische Eisen-Industrie**, Aktien-Gesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb, **Gleiwitz.** Verfahren zur elektrochemischen Ablösung des Kupfers oder Nickels oder ihrer Legierungen von Eisen und Stahl. 12. 3. 98

Die Stücke, von denen die edleren Metalle abzulösen sind, werden als Anoden in ein Bad aus Natronsalpeter gebracht. Bei schwacher Spannung (2 Volt) gehen Nickel und Kupfer, nicht aber Eisen, in Lösung.

Klasse 40, Nr. 102646, **von der Linde**, Dr. H., **Krefeld.** Verfahren zur Entfernung der Plattierungen von Eisengegenständen. 12. 3. 98.

Die Gegenstände werden als Anoden in ein Bad von Ammoniumkarbonat eingehängt, wodurch nur Kupfer und Nickel gelöst werden.

Klasse 40a, Nr. 131415, **Frasch**, Hans Albert, **Hamilton.** Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. 18. 12. 00.

Die an der Anode eines Elektrolyseurs gebildete Metallsalzlösung wird durch eine Reihe von Anodenräumen geführt, um sie möglichst zu sättigen, und dann in den Kathodenraum des ersten Behälters geleitet, wo sich das elektronegativste Metall abscheidet. Die Lösung strömt dann durch die übrigen Kathodenräume und scheidet in diesen der Reihe nach die anderen Metalle aus. Anoden- und Kathodenraum sind durch eine neutrale Schicht getrennt.

Klasse 40a, Nr. 137050, **Atkins**, George Jone, **Tottenham.** 10. 4. 01.

Das Erz wird in zerkleinertem Zustande mit einer am einfachsten elektrolytisch gewonnenen Lösung von Chloriden und Chlorat

(oder mit dem trockenen Salzgemisch) und nötigenfalls mit einer entsprechenden Menge Säure versetzt. Es tritt eine träge Chlorentwicklung ein, wodurch die Erze chloriert werden.

Klasse 40a, Nr. 144991, **Frasch**, Hans Albert, **Hamilton**. Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen unter Anwendung stark durchlässiger Diaphragmen und einer Alkali- oder Ammoniumsalzlösung als Elektrolyt. 18. 12. 00.

Die aus dem Erz, das als Anode dient, gebildete neutrale Metallsalzlösung wird nach der Kathodenabteilung geleitet, wo das Metall abgeschieden und der Elektrolyt wiederhergestellt wird. Dieser wird dann von neuem in den Anodenraum desselben oder eines anderen Behälters geleitet. Das Erz ruht zweckmäßig auf dem Boden des Zersetzungsgefäßes und ist mit einer als Diaphragma wirkenden Kiesschicht bedeckt.

Klasse 40a, Nr. 144282, **Laszcynski**, Dr. Stanislaw, **Miedzianka** bei Kielce. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden. 7. 9. 02.

Die Anoden sollen mit einer enganliegenden, porösen Packung versehen werden. Bei Gegenwart von Ferrosulfat wird dadurch verhindert, daß fortwährend neues Ferrosulfat an die Anode gelangt, dort oxydiert wird und dann ungünstig auf den Niederschlag an der Kathode wirkt; vielmehr hüllt sich die Anode in die durch die Entladung von SO_4 entstehende Schwefelsäure. Ferrosulfat ist immer in Kupferlösungen enthalten, die elektrolysiert werden sollen, bei der Zinkelektrolyse spielen Mangansalze dieselbe Rolle.

Klasse 40a, Nr. 149514, **Ganz & Comp.**, Eisengießerei und Maschinen-Fabrik, Aktien-Gesellschaft, **Budapest**. Verfahren zum Auslaugen von Metallen aus Erzen oder anderen metallhaltigen Stoffen auf elektrolytischem Wege. 29. 7. 02.

Die Erze werden (wie bekannt) zu Anoden gemacht in einem Elektrolyten wie Natriumsulfat oder Kochsalz, dessen Anion mit dem zu lösenden Metall verbunden wird, während das Kation ein Hydrat (Ätznatron) liefert. Zur Erhöhung der Wirkung des Anions wird die Anodenflüssigkeit durch den beispielsweise durch Dampf heizbaren Anodenträger erwärmt. Zwischen Anoden- und Kathodenraum wird in bekannter Weise ein Flüssigkeitsdiaphragma aus neutraler Salzlösung eingeschaltet. — Die an der Anode erhaltene

Metallsalzlösung wird filtriert und elektrolysiert, wobei das Anion wieder zum Aufschließen von Erzen dienen kann.

Klasse 40 a, Nr. 151 363, **Ganz & Comp.**, Eisengießerei und Maschinenfabriks-Akt.-Ges., **Budapest.** Vorrichtung zum ununterbrochenen Hindurchführen von Erzen durch einen Elektrolysierbehälter, dessen Anodenraum von dem Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt ist. 23. 11. 02.

Die Erze werden in den Elektrolyseur durch Schaufelräder eingetragen, und ebenso werden die ausgelaugten Rückstände durch Schaufelräder ausgetragen. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Räder ist so bemessen, daß Ein- und Austragung sich ausgleichen, und das Gut mit einer Geschwindigkeit über die (unlösliche) Anode weggeführt wird, die eine möglichst vollständige Auslaugung ermöglicht.

b) Darstellung auf trockenem Wege, insbesondere Darstellung des Eisens.

Klasse 40, Nr. 33672, **Cowles**, E. H., und **Cowles**, A. H., **Cleveland.** Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität. 10. 6. 85.

Die Erze werden in zerkleinertem Zustande mit körnigen Stoffen von hohem Widerstande, z. B. Bogenlichtkohle, gemischt und durch die Mischung in passenden Retorten bei Luftabschluß ein Strom geleitet.

Vgl. die folgenden Zusatzpatente Nr. 34730, 35579, 36601, 36602.

Klasse 40, Nr. 34730, **Cowles**, E. H., und **Cowles**, A. H., **Cleveland.** Ofen zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität (Zusatz zum Patent Nr. 33672).

Die Retorte *A* (Fig. 65) ist auf beiden Seiten durch Kohleelektroden geschlossen, von denen die äußere ein Graphittiegel *D* ist, der mit der Retorte durch die kleine Öffnung *d* kommuniziert und als Vorlage dient, in der sich die Zinkdämpfe kondensieren. Durch eine Schicht feiner

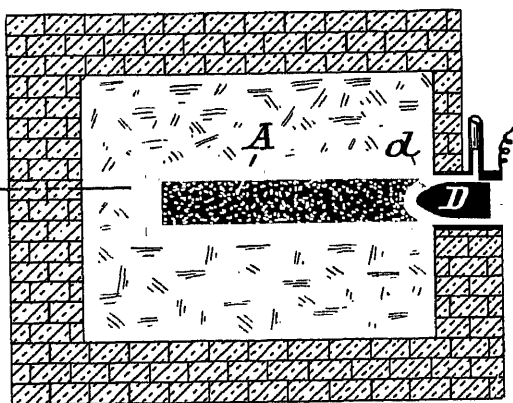



Fig. 65.

Staubkohle wird das Erz-Kohlegemisch gegen Ableitung von Elektrizität und Wärme geschützt.

Klasse 40, Nr. 35579, **Cowles, E. H.,** und **Cowles, A. H., Cleveland.** Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität (2. Zusatz zum Pat. Nr. 33672). 19. 8. 85.

Bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent soll den Erzen ein Metall (Zinn, Kupfer, Mangan) in Draht- oder Stabform zugefügt werden, so daß eine Legierung mit Aluminium usw. entsteht. Aus dieser soll das beigemischte Metall durch Amalgamieren, Auslaugen oder dergl. abgeschieden werden.

Klasse 40, Nr. 36601, **Cowles, E. H.,** und **Cowles, A. H., Cleveland.** Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität (3. Zusatz z. Pat. Nr. 33672). 27. 1. 86.

Die nach dem Haupt- und dem Zusatzpatent Nr. 34370 zum Isolieren verwendete Staubkohle soll mit fein gepulverten, feuerbeständigen, schlecht leitenden Stoffen gemischt oder mit entsprechenden Lösungen getränkt werden, um das Zusammenbacken der Kohle zu verhindern.

Klasse 40, Nr. 36602, **Cowles, E. H.,** und **Cowles, A. H., Cleveland.** Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität (4. Zusatz z. Pat. Nr. 33672). 27. 1. 86.

Es werden verschiebbare Kohlenelektroden verwendet, um den Widerstand gleichhalten und nach und nach immer größere Mengen Erz zwischen die Elektroden bringen zu können. Außerhalb des Ofens sind die Elektroden von Kupferschrot umgeben, um die heißen herausgezogenen Teile abzukühlen.

Klasse 40, Nr. 72129, **Taussig, E., Bahrenfeld.** Darstellung der Metalle mittels Elektrizität (3. Zusatz z. Pat. Nr. 52650). 10. 2. 93.

Nach dem Hauptpatent Nr. 52650 sollen Metalle im luftleeren Raum mit Hilfe des elektrischen Stromes geschmolzen werden, um dann gegossen zu werden. Dies Verfahren wird dahin erweitert, daß die zu gießenden Metalle gleich aus ihren Erzen und Oxyden, sowie aus Schlacken dargestellt werden. Im Schmelzofen ist ein Schieber angebracht, nach dessen Öffnen das Metall in die luftdicht mit dem Ofen verbundene Form läuft (Fig. 66).

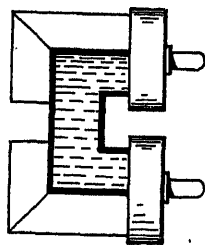



Fig. 66.

Das Hauptpatent und die beiden andern Zusätze (Nr. 58908 vom 26. 2. 91 und Nr. 65592 vom 10. 12. 91) beziehen sich auf Schmelzen und Gießen im luftverdünnten Raum und interessieren deshalb hier nicht.

Klasse 40, Nr. 82611, **Oliver,** Th. T., **Chicago.** Vorrichtung zur Gewinnung von Metallen auf elektrolytischem Wege. 25. 12. 94.

Das Erz wird in dem Raum *a* (Fig. 67) durch den Lichtbogen (*c* ist die eine Elektrode) geschmolzen, die Schmelze fließt auf die als Walze ausgebildete rotierende Kathode *f*, und das abgeschiedene Metall wird durch den Schaber *g* abgestreift und in den Trog *h* befördert. Die Kathode wird durch Wasser gekühlt.

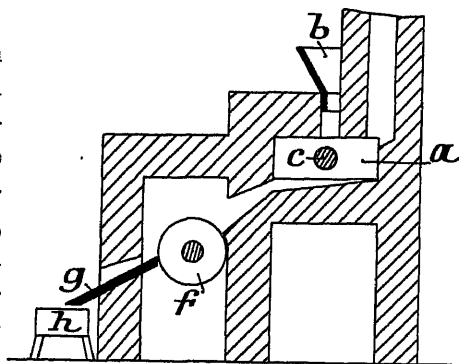



Fig. 67.

Klasse 40, Nr. 86503, **Heibling,** J., **Grenoble.** Darstellung von Legierungen des Eisens, insbesondere mit Mangan, Chrom, Aluminium, Nickel. 12. 7. 95.

Die Erze werden mit Kohle und Ätzkalk gemengt im elektrischen Ofen erhitzt, wobei das Eisen am besten die Kathode bildet.

Klasse 40, Nr. 93744, **Aschermann,** Dr. H., **Kassel.** Reduktion von Chrom im elektrischen Ofen. 30. 6. 96.

In einen gasdicht verschließbaren Apparat aus Gußstahl mit beweglicher Elektrode paßt ein Graphittiegel, der mit einer Mischung aus Chromoxyd und Schwefelantimon im Verhältnis von 10:23, oder aus Chromoxyd, Schwefel und Antimon im Verhältnis von 10:10:23 beschickt wird. Bei einer Stromstärke von 20 bis 25 Amp. erhält man leicht metallisches Chrom, das man durch Verflüchtigen des darin enthaltenen Antimon mittels Erhitzens an der Luft reinigen kann.

Vgl. das folgende und das Zusatzpatent Nr. 99342 (S. 66).

Klasse 40, Nr. 94405, **Aschermann,** Dr. H., **Kassel.** Verfahren der Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen durch elektrische Erhitzung (Zusatz zum Patent Nr. 93744). 24. 11. 96.

Im elektrischen Ofen werden entweder Oxyde eines und Sulfide eines anderen Metalles, oder das Oxyd eines Metalles und das Sulfid eines Nichtmetalles, oder das Sulfid eines Metalles und das Oxyd eines Nichtmetalles zusammen erhitzt.

Klasse 40, Nr. 105572, **Bumb**, H., **Charlottenburg.** Elektrolytisches Entkohlungsverfahren. 2. 12. 98.

Die Chlorverbindungen von Aluminium, Chrom, Magnesium, Mangan, Nickel und Wolfram werden zusammen mit Eisenchlorür unter Benutzung der flüssigen Metalllegierung als Kathode elektrolysiert. Das Metall, das abgeschieden wird, geht in die Schmelze, wodurch der Kohlenstoffgehalt verhältnismäßig vermindert wird.

Klasse 40, Nr. 108946, **Compagnie Electrométallurgique des procédés Gin et Leleux, Paris.** Behandlung von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Silbererzen im elektrischen Ofen. 24. 2. 99.

Die Erze werden in einem elektrischen Ofen behandelt, dessen Elektroden zu den Metalloiden der Erze größere Verwandtschaft als zu den Metallen der Erze haben.

Klasse 40a, Nr. 120969, **Bullier**, L. M., und **La Société des Carbures Métalliques, Paris.** Verfahren zur Abscheidung und Trennung von Metallen zusammengesetzter Schwefelerze. 18. 11. 99.

Calciumcarbid wirkt auf zusammengesetzte Schwefelerze in flüssigem Zustande unter Abscheidung der Metalle oder Bildung von Kohlenstoffverbindungen derselben; nebenbei entsteht Calciumsulfid.

Klasse 18a, Nr. 131414, **Simon**, Albert, **Bordeaux.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Eisen, Mangan oder Ferromangan. 4. 12. 00.

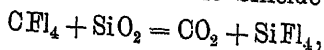
Als Elektrolyt dient eine Schmelze aus Fluorcalcium, eventuell unter Zusatz von leichter schmelzbaren Fluoriden, in der die Oxyde von Eisen oder Mangan gelöst sind. Die Schmelze wird durch den Strom selbst flüssig gehalten.

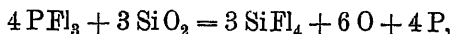
Der Schmelzpunkt der Schmelze liegt nicht wesentlich über dem Schmelzpunkt des abzuscheidenden Metalls, so daß dieses flüssig abgeschieden werden kann, ohne verflüchtigt zu werden.

Das abgeschiedene Silicium verbindet sich mit dem Fluor und entweicht als Fluorsilicium. Aus dem Kohlenstoff an der Anode und im Bade bildet sich Fluorkohlenstoff, der den freien und gebundenen Phosphor in gasförmiges Trifluorid überführt:

$$2\,P_2Mn_3 + 3\,Mn + 3\,CFl_4 = 4\,PFl_3 + 3\,Mn_3C;$$

ebenso werden die Kieselsäure und die Silicide zersetzt:

$$CFl_4 + SiO_2 = CO_2 + SiFl_4,$$

und endlich reagiert das nicht entweichende Phosphortrifluorid mit Kieselsäure nach der Gleichung

$$4\,PFl_3 + 3\,SiO_2 = 3\,SiFl_4 + 6\,O + 4\,P,$$

und da diese Reaktionen in der Nähe der Anode verlaufen, so kann der Phosphor sich verflüchtigen, ohne sich mit dem Mangan wieder zu verbinden.

Klasse 18c, Nr. 134356, **Davis, Cleland** (Washington). Verfahren zum Kohlen der Oberfläche von Eisen- und Stahlgegenständen mit Hilfe des elektrischen Stromes. 12. 11. 01.

Es ist bekannt, daß man Eisen und Stahl kohlen kann, indem man Lichtbogen zwischen einer Kohlenelektrode und dem Werkstück, auf das eventuell Kohle gestreut wird, entstehen läßt. Nach der Erfindung wird diese Behandlung bei Luftabschluß vorgenommen, indem ein Gehäuse, innerhalb dessen sich die Elektroden befinden, auf das Werkstück gesetzt wird.

Klasse 18a, Nr. 139097, **Grange**, Charles, **Aigue Belle.** Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm. 19. 3. 02.

Der Ofen dient zum Schmelzen des in einem Schachtofen erzeugten Eisenschwamms. Der Schmelzraum ist durch eine Zwischenwand in zwei Teile geteilt, die durch ein im unteren Teile der Zwischenwand angebrachtes Loch in Verbindung stehen. Diese Wand dient als Schlackenschütze, und verhindert, daß die Schlacken mit der Kohlenelektrode in Berührung kommen, die in den entfernteren Teil des Schmelzraumes eintaucht. Das Abstichloch liegt etwas höher als das Loch in der Zwischenwand, so daß dieses beim Abstechen durch Metall verschlossen bleibt und keine Luft zu dem reduzierten Eisenerz treten kann.

Klasse 18b, Nr. 139306, **Gin**, Gustave, **Paris.** Verfahren zur Herstellung von Siliciumeisen im elektrischen Ofen. 7. 4. 01.

Saure Martin- und ähnliche Schlacken, die reich an Eisen und Kieselsäure sind, werden mit Kohle gemischt und im elektrischen Ofen auf Siliciumeisen verschmolzen.

Klasse 18a, Nr. 141512, **Stassano**, Ernesto, **Rom.** Verfahren zur fabrikmäßigen Gewinnung von flüssigem, schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehaltes und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege. 25. 5. 98.

Mit dem Flammenbogen wird in kontinuierlichem Betriebe ein vorher bestimmtes und durch berechnete Mengen von Kohle und Flußmitteln ergänztes Erzgemisch auch mit berechneten Mengen metallhaltiger Beimischungen erhitzt.

Klasse 18a, Nr. 142965, **Harmet,** Henry, **St. Etienne.** Verfahren der Darstellung von Eisen oder Stahl direkt aus den Erzen im elektrischen Ofen. 25. 8. 01.

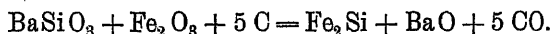
Die Gichtgase sollen im Kreislaufe in den Schmelzraum geführt werden und so zur Vorwärmung und Reduktion dienen. Hierdurch wird die Gewinnung von Eisen und Stahl direkt aus den Erzen auf elektrischem Wege und zwar im ununterbrochenen Hochofenbetriebe ohne Zutritt von Luft möglich.

Klasse 18a, Nr. 143111, **Harmet,** Henry, **St. Etienne.** Verfahren der Eisenerzeugung im elektrischen Ofen. 16. 10. 01.

Erz und Reduktionsmittel werden, wie bekannt ist, getrennt in den Ofen eingeführt. Hierzu dienen zwei Schächte, die an zwei voneinander abgekehrten Stellen in den Ofen münden. Die niedersinkenden Massen legen sich unmittelbar auf die Sohle des Herdofens auf, und zwar so, daß die aus dem Reduktionsmittel gebildete Säule sich vor das Stichloch schiebt. Infolgedessen müssen Eisen und Schlacke durch eine dicke glühende Koksschicht abfließen, und die Reduktion der Oxyde ist deshalb möglichst vollständig.

Klasse 18a, Nr. 143506, **Gin,** Gustave, **Paris.** Verfahren zur Herstellung von Siliciumeisen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien. 8. 3. 02.

Im elektrischen Ofen wird Alkali- oder Erdalkalisilikat mit Kohle und Eisenoxyd oder metallischem Eisen in berechneter Menge versetzt und geschmolzen. Es bildet sich Siliciumeisen und Alkali- oder Erdalkalioxyd, das in Form von Schlacke oder als Sublimat gewonnen wird:

$$BaSiO_3 + Fe_2O_3 + 5\,C = Fe_2Si + BaO + 5\,CO.$$

Klasse 18a, Nr. 147326, **Syndicat de l'acier Gérard** (Société Civile D'Etudes), **Paris.** Verfahren und Anlage zur Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen. 7. 9. 01.

Das Erz wird mit soviel Kohle, wie zur Reduktion des Metalles in Schwammform nötig ist, gemischt und in einem Schachtofen reduziert, worauf der Metallschwamm am Rastansatz des Schacht-

ofens durch einen Strom von großer Stärke und niedriger Spannung geschmolzen wird. Das flüssige Metall gelangt in einen Frischofen, der durch einen syphonartigen Kanal mit dem Hochofen in Verbindung steht, und wird hier durch einen Strom von hoher Spannung und geringer Stromstärke erhitzt, der durch zwei an entgegengesetzten Enden des Herdes angebrachte Elektroden eingeleitet wird. Hierbei gerät das Metall in Wallungen und es findet eine lebhafte Einwirkung der den Ofen durchstreichenden Frischluft statt.

Die Gichtgase dienen zur Beheizung des Frischofens während des Ansammelns von Metall und treten von da wieder in den Hochofen.

Klasse 18b, Nr. 148253, **Gin**, Gustave, **Paris.** Elektrischer Ofen zum Frischen von Roheisen. 10. 4. 03.

In dem Ofen wird Roheisen, das selbst als Leitungswiderstand dient, in Stahl verwandelt. Die Sohle des Ofens ruht auf einem Wagen und enthält eine vielfach gewundene Rinne zur Aufnahme des Roheisens. Der Strom wird durch starke, mit Wasser gekühlte Stahlblöcke von genügendem Querschnitt in das flüssige Rohmetall geleitet. Wie sich zeigt, erfolgt die Oxydation der Verunreinigungen des Roheisens ohne unmittelbare Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Deshalb löst sich kein Oxydul in dem Metall auf und man braucht am Schluß der Hitze weniger Desoxydationsmittel zuzusetzen.

Klasse 18b, Nr. 148706, **Sté. Electro-Métallurgique Française, Froges.** Verfahren des Windfrischens mit Zuhilfenahme des elektrischen Stromes. 28. 7. 01.

Die zur Überführung des Roheisens in Stahl nötige Hitze wird in der Birne durch Einleiten von elektrischem Strom hervorgebracht. Es kann also ein Eisen verarbeitet werden, das keine verbrennbaren Metalloide (Phosphor, Silicium) enthält. Um die Kohlung des Eisens durch die Elektrodenkohle zu vermeiden, läßt man die Elektroden in eine Schlackenschicht tauchen, so daß der Strom aus einer Elektrode zunächst in die Schlacke, dann durch das Eisen und schließlich wieder durch die Schlacke in die andere Elektrode fließt.

Klasse 18a, Nr. 156152, **Ruthenburg**, Marcus, **Harrisburg.** Verfahren zum Zusammenbacken von feinkörnigen Erzen im elektrischen Ofen. 20. 7. 01.

Zerkleinerte Erze werden unter Anwendung eines starken elektrischen Stromes zu teilweise reduzierten Stücken zusammengebacken, und zwar in ununterbrochenem Betrieb. Die so erhaltenen Erzstücke können dann leicht auf Metall verarbeitet werden.

Zur Ausführung des Verfahrens mischt man das Erz mit Flußmitteln und einem reduzierend wirkenden Stoff, wie z. B. Holzkohle, Koksstaub u. dergl., vorzugsweise in Verbindung mit einer Flüssigkeit, wie Melasse, Öl u. dergl. Die gut durchgemischte Masse bringt man dann in einen nach unten stark verjüngten Schachtofen, an dessen engster Stelle die Pole der Stromquelle eingeführt sind, z. B. den Ofen nach Patent Nr. 138659 (s. d. im Kap. XIII).

Der Abstand der Pole richtet sich danach, wie groß die herzustellenden Stücke werden sollen.

Klasse 18a, Nr. 158221, **Harmet,** Henry, **St. Etienne.** Verfahren und Ofenanlage zur Eisenerzeugung im elektrischen Ofen unter getrennter Zuführung von Erz und Reduktionsmittel. 6. 11. 01.

Das Erz wird in einem besonderen Ofen für sich niedergeschmolzen und dann erst mit dem Reduktionsmittel zusammengebracht. Der elektrische Ofen ist mit einem Schacht zur Zuführung des Reduktionsmittels versehen, und die aus dem Ofen entweichenden Gase werden mit Gebläsewind vermischt durch einen Kanal in den Schachtofen geführt, in dem das Erz niedergeschmolzen wird. Gleichzeitig wird das Erz durch Elektroden erhitzt, die auf der Sohle des Schachtofens angeordnet sind.

c) Edelmetalle.

Klasse 40, Nr. 11294, **Tichenor,** A. C., **San Francisco.** Verfahren und Apparat zur Abscheidung von Edelmetallen aus ihren Erzen durch Aufsteigenlassen derselben in flüssigem Blei unter Anwendung des elektrischen Stromes. 8. 2. 80.

Das Erz wird durch ein Paternosterwerk in flüssiges Blei eingeführt und darin aufsteigen gelassen. Die Legierung des Bleies mit den metallischen Bestandteilen des Erzes wird bedeutend beschleunigt, wenn man gleichzeitig die beiden Pole einer elektrischen Batterie in das geschmolzene Blei bringt.

Klasse 40, Nr. 22619, **Electro Amalgamator Company, Limited, London.** Neuerungen am Verfahren und Apparat zur Ausscheidung von Gold und Silber aus deren Erzen durch die kombinierte Einwirkung von Elektrizität und Quecksilber. 26. 10. 82.

Das Material wird in eine Reihe von Trögen gebracht, die zusammen ein sekundäres Element ausmachen, bei dem die Kathode

durch die Quecksilberfüllung und die Anode durch Platten oder Drähte gebildet wird. In den ersten Trögen sitzen Anoden und Rührer an einer rotierenden Welle, in den folgenden sind die Anoden von den Rührern getrennt, in den nächsten rotieren nur die Anoden, während die Rührer fehlen, und in den letzten stehen auch die Anoden still.

Klasse 40, Nr. 28452, **Molloy,** B. Ch., **London.** Verfahren und Apparat zum Amalgamieren von Gold und anderen Metallen unter Zuhilfenahme von Elektrizität. 8. 1. 84.

Das Erz wird mittels endlosen Bandes durch ein Quecksilberbad geführt. Das Band läuft über einen Kanal, von dem es durch eine poröse Wand getrennt ist, und in dem sich Elektroden in einer leitenden Flüssigkeit befinden. Das Quecksilber ist der negative, die Elektroden im Kanal sind der positive Pol eines durchgeleiteten Stromes. Hierdurch wird die Amalgamierung, besonders des sogenannten Schwimmgoldes, befördert.

Klasse 40, Nr. 31105, **Cassel,** H. R., **London.** Elektrolytisches Verfahren zur Behandlung von goldhaltigen Erzen und Substanzen behufs Gewinnung des Goldes nebst dem erforderlichen Apparate. 15. 3. 84.

Die Anode ist eine aus Kohlestäben gebaute Trommel, die mit dem Erz gefüllt wird, und die in dem Behälter, der den negativen Pol bildet, rotiert. Der Elektrolyt ist Kochsalzlösung. Zur Neutralisation der durch sekundäre Reaktionen gebildeten Säuren wird Kalk oder ein anderes Alkali zugesetzt. Das Gold wird als Chlorgold gelöst. Der Apparat kann durch ein Diaphragma in eine positive und eine negative Abteilung zerlegt werden.

Klasse 40, Nr. 36610, **Möbius,** B., **Chihuaha.** Elektroden-Reinigungsapparat. 17. 12. 84.

Der Apparat besteht aus Paaren von Bürsten, von denen je ein Paar auf die beiden Flächen einer Elektrodenplatte wirkt. Die Bürsten sind durch Querleisten verbunden und können durch ein Gestänge hin und her bewegt und mit den Elektrodenplatten zusammen oder allein gehoben oder gesenkt werden. Gleichzeitig mit den Bürsten werden Rührarme zur Bewegung des Elektrolyten in Tätigkeit gesetzt.

Klasse 40, Nr. 38774, **Cassel Gold Extracting Company, Glasgow.** Neuerung an Apparaten zur Behandlung von Metallen, Legierungen, insbesondere goldhaltigen Verbindungen

mit naszierendem durch Elektrolyse erzeugtem Chlor. 14. 5. 86.

In einer rotierenden Trommel sind parallel zur Achse Kohlenstäbe verteilt, die metallisch verbunden sind und denen der positive Strom durch Bürsten zugeführt wird. Die Trommelwelle ist hohl und durchlöchert und mit Asbest umhüllt, um das Eindringen des Erzes in die Löcher zu verhindern. In der hohlen Welle sitzt eine Transportschnecke, die eine Zirkulation des Elektrolyten bewirkt und die abgeschiedenen Metalle in Behälter führt, die ihrerseits mit dem negativen Pol der Dynamo verbunden sind.

Klasse 40, Nr. 45774, **Atkins,** G. J., **Tottenham.** Elektrolytischer Apparat zum kontinuierlichen Abscheiden von Gold und anderen Edelmetallen aus ihren Erzen. 27. 11. 87.

Eine senkrechte Kammer ist durch eine ebenfalls senkrechte Filtriervorrichtung in Anoden- und Kathodenraum geteilt. Das Erz wird von oben in den Anodenraum gefüllt und sein Durchgang wird durch eine Schnecke oder schräge übereinanderliegende Siebe verlangsamt. Im Kathodenraum befindet sich eine rotierende Kathode mit Abstreichern. Beide Räume haben Auslässe nach unten. Mit dem Apparat ist eine Amalgamiervorrichtung verbunden, um die aus dem Anodenraum austretende Gangmasse mit Quecksilber zu extrahieren.

Klasse 40, Nr. 54219, **Sanderson,** Th. C., **Minos do Corgo b. Lixa.** Trennung von Gold und Antimon. 26. 2. 90.

Um eine gegen viel Wasser beständige Antimonlösung zu erhalten, wird sogen. Antimonbutter in einer mit Salzsäure angesäuerten stark konzentrierten Lauge von Kochsalz, Chlorkalium oder Chlor ammonium gelöst. In diese Lösung werden goldhaltige Antimonplatten als Anoden eingehängt. Das Antimon wird durch den Strom gelöst und auf den Kathoden niedergeschlagen, während das Gold ungelöst niederfällt.

Klasse 40, Nr. 68990, **Dietzel,** Dr. A., **Pforzheim.** Vorrichtung zur ununterbrochenen elektrolytischen Verarbeitung von Legierungen und Erzen. 1. 5. 92.

In das Gefäß A (Fig. 68) sind die Kathodenkästen B eingehängt, die an Rahmen W die Kathoden K tragen und nach unten durch Diaphragmen D abgeschlossen sind. Der Boden des Bades A ist halbrund, so daß die durch die Zwischenräume F eingetragene

Beschickung nach der Mitte rutscht, wo die Anode C angebracht ist. Von dieser wird durch ein Rohr H die Anodenlösung beständig abgesaugt, um aus Behältern M durch Rohre V in die Kathodenräume zu fließen.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 82390 (s. u.).

Fig. 68.

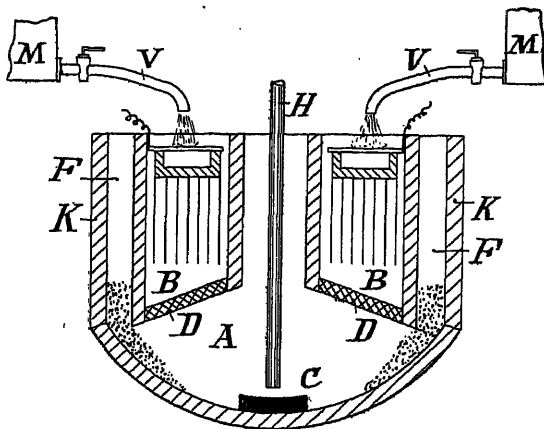
Klasse 40, Nr. 79905, **House sen.**, H. A., und **House jun.**, H. A., **East Cowes** und **Symon**, R. R., **London.** Rotierende Elektrode. 21. 8. 94.

Die Elektroden sind bestimmt für Apparate zur Raffination von Metallen, insbesondere Silber. In einem Bottich sitzen auf einer wagerechten Welle die Kathoden und die Anoden aus dem zu feinenden Metall. Die Elektroden sind Scheibensegmente, die, wenn sie außerhalb des Bades laufen, aus der Stromleitung ausgeschaltet werden. Unter den Elektroden befinden sich Säcke aus Kanevas oder dergl. zur Aufnahme der Verunreinigungen; das schwammige Silber wird durch Abstreicher in einen Trog befördert.

Klasse 40, Nr. 82390, **Dietzel**, Dr. A., **Pforzheim.** Vorrichtung zur ununterbrochenen elektrolytischen Bearbeitung von Legierungen und Erzen (Zusatz zum Patent Nr. 68990). 13. 2. 95.

Das Hauptpatent ist dahin abgeändert, daß das zu verarbeitende Material auf fahrbare Anoden aufgebracht und auf Schienen durch das elektrolytische Bad geführt wird. Die Kathoden sind von einem Diaphragma umgeben. Die Anoden können durch Öffnungen herausgehoben und frisch beschickt werden.

Klasse 40, Nr. 88957, **Netto**, M., **Puerto de Mazarrón.** Verfahren zum Fällen von Silber und Gold aus ihren Lösungen in Cyanalkalien. 15. 12. 95.

Die cyanalkalischen Lösungen von Gold und Silber werden zur Ausfällung des Silbers mit Salzsäure schwach angesäuert und das Filtrat wird elektrolysiert. Die edelmetallfreie Lauge wird alkalisch gemacht und wieder zur Extraktion verwendet.

Klasse 40, Nr. 90276, **Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, Hamburg.** Verfahren zur Gewinnung von völlig reinem Gold auf elektrolytischem Wege. 16. 4. 96.

Bei der Elektrolyse von Chlorgoldlösung unter Benutzung einer Goldanode entweicht schon bei geringer Stromdichte ein Teil des Chlors als Gas. Dies kann man durch Erwärmen des Elektrolyten und Zusatz von Salzsäure verhindern. Da aber dann das Gold teilweise als Chlorür in Lösung geht, das in Chlorgold und Gold zerfällt, so muß zeitweilig Chlorgold zugesetzt werden, um den Goldgehalt unvermindert zu erhalten.

In der Anode enthaltenes Silber geht in Chlorsilber über, das mechanisch entfernt wird (vgl. Patent Nr. 36610 S. 99).

Blei geht in Lösung und wird durch Schwefelsäure gefällt.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 90511.

Klasse 40, Nr. 90511, **Aktiengesellschaft Norddeutsche Affinerie, Hamburg.** Verfahren zur Gewinnung von völlig reinem Gold auf elektrolytischem Wege (Zusatz zum Patent Nr. 90276). 9. 6. 96.

Die nach dem Hauptpatent verwendete Salzsäure wird durch Chlornatrium oder andere Chloride, die mit Chlorgold Doppelsalze geben, ersetzt.

Klasse 40a, Nr. 134244, **Henneberg**, Wilhelm, und **Pape**, Hermann, **Hameln.** Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. 19. 6. 01.

Die Metalle werden aus Lösungen, in denen sie gelöst sind oder sich allmählich lösen, auf einer sich drehenden Kathode niedergeschlagen, worauf der Niederschlag durch Eintauchen der Kathode in Quecksilber ganz oder teilweise gelöst wird.

d) Kupfer.

Klasse 40, Nr. 32866, **Hartmann**, W. E. A., **Swansea.** Neuerung in der elektrolytischen Darstellung von Kupfer und Schwefelsäure. 13. 3. 85.

Zur Vermeidung der anodischen Polarisation wird die Kupfervitriollösung mit schwefliger Säure behandelt und die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Die schweflige Säure wird dabei zu Schwefelsäure oxydiert.

Klasse 40, Nr. 50371, **Smith**, E. L., **Ansonia.** Feinen von Kupfer durch Elektrolyse. 28. 11. 88.

Um die Zirkulation des Elektrolyten entbehrlich zu machen, werden die Elektroden nicht senkrecht nebeneinander, sondern wagerecht übereinander in das Bad gehängt und zum Auffangen des Anodenschlammes durch Filter- oder Spanntücher voneinander getrennt.

Klasse 40, Nr. 53196, **Seegall, H. A., Berlin.** Herstellung eines kupferhaltigen Elektrolyten. 13. 2. 89.

Kupferhaltige Materialien werden mit Eisenchlorid behandelt und so Cuprochlorid erzeugt, das nach Entfernung der Lösung mit Hilfe von Halogensalz oder Halogensäure gelöst wird.

Klasse 40, Nr. 53782, **Hoepfner,** Dr. C., **Gießen.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus Lösungen unter Benutzung zweier getrennter Ströme von möglichst eisenfreien kupferchlorürhaltigen Halogensalzlaugen. 2. 3. 88.

Zwei getrennte Ströme einer möglichst eisenfreien Lösung von Kupferchlorür in Halogensalzlaugen werden an den Anoden und den Kathoden geteilter elektrolytischer Zellen vorbeigeführt. Es wird Kupfer event. Silber gefällt, während das Kupferchlorür an den (unlöslichen) Anoden zu Chlorid oxydiert wird. Dies dient wieder zum Auslaugen von Erzen oder Hüttenprodukten, z. B. Schwefelkupfererz, wobei das Chlorür wiederhergestellt wird.

Vgl. die Zusatzpatente Nr. 64601 und 65482 (S. 87/88).

Klasse 40, Nr. 59933, **Elmore,** A. St., **Leeds.** Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Kupferröhren auf elektrolytischem Wege. 19. 11. 90.

Zuerst wird ein Eisenkern in einem Cyankupferbade mit einer Kupferhaut überzogen und diese dann oxydiert. Auf diesen Kern wird in einem sauren Kupfervitriolbade Kupfer niedergeschlagen, während der Kern um seine Achse rotiert und ein Polierwerkzeug auf dem Kern längs seiner Seitenlinie hin und her geführt wird, um den Niederschlag zu verdichten. Der erste Niederschlag wird mit Firnis überzogen oder oxydiert und darauf ein zweites konzentrisches Rohr niedergeschlagen. — Zum Zweck des Abnehmens der Rohre vom Kern wird der Überzug durch Walzen etwas gestreckt.

Klasse 40, Nr. 71785, **Conedera,** R., **Massima marittima.** Verfahren für die elektrolytische Kupferabscheidung mit Anwendung schwebender Stromleiter. 28. 1. 93.

Bei der gewöhnlichen Fällung von Kupfer durch Eisen hört die Kupferabscheidung fast ganz auf, wenn das Eisen mit einer dünnen Schicht Kupfer bedeckt ist. Nach der Erfindung werden Stäbe aus möglichst reinem Eisen dicht unter der Oberfläche des Bades gelagert, und in größerer Tiefe andere Eisenstäbe, auf denen sich das Kupfer absetzt. Dieser Niederschlag wird durch Einstreuen von Graphitpulver befördert, durch das nach Ansicht des Erfinders die Elektrizität fortgepflanzt wird. Dem Graphit kann feines Kupferpulver beigemischt werden, wodurch die Eisenoxydsalze zu Oxydul reduziert werden.

Klasse 12n, Nr. 127423, **Palas**, H. F. Cotta, und **Gouin**, A., **Marseille.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. 14. 7. 00.

Alkalisulfate werden elektrolysiert unter Verwendung einer löslichen Anode, beispielsweise von Kupfer. Diese ist vom Kathodenraum durch zwei poröse Diaphragmen getrennt, zwischen denen beständig eine Flüssigkeitsschicht zirkuliert. Hierdurch werden die Zersetzungsprodukte sofort abgeführt.

Man könnte auf diese Weise nur ganz verdünnte Kupferlösungen erhalten.

Klasse 40a, Nr. 128486, **Tossizza**, Constantin Jean, **Paris.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. 3. 3. 01.

Die Elektrolyse erfolgt in der Kälte und unter Verwendung von unlöslichen Anoden, die durch schweflige Säure depolarisiert werden. Dabei wird eine Spannung von 0,8 Volt innegehalten.

Klasse 40a, Nr. 137259, **de Torrès y Quevedo**, Luis, **Santander.** Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. 7. 4. 01.

Als Anode soll pulverförmiges Zementkupfer verwendet werden.

Klasse 40a, Nr. 137315, **de Torrès y Quevedo**, Luis, **Santander.** Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischen Kupfer. 7. 4. 01.

Der zur Aufnahme des Kupfers bestimmte Raum wird einerseits von einer halbzylinderförmigen Bleiplatte, andererseits von einem konzentrisch dazu angeordneten Diaphragma aus Pergamentpapier begrenzt.

Vgl. das vorstehende Patent.

e) Nickel und Kobalt.

Klasse 40, Nr. 64251, **Basse & Selve, Altena.** Verfahren zur Trennung des Eisens, Kobalts und Zinks vom Nickel durch Elektrolyse. 22. 12. 91.

Die neutrale oder schwach saure Lösung der Metalle wird zunächst mit einer organischen Verbindung, die die Fällung der Metalle durch überschüssiges Ätzalkali verhindert (Weinsäure, Zitronensäure, Glyzerin, Dextrose usw.), versetzt, alkalisch gemacht und elektrolysiert. Bei einer Stromstärke von 0,3 bis 1 Amp. (?) scheiden sich nur Eisen, Zink und Kobalt ab und Nickel bleibt in Lösung. Hierauf wird soviel Ammoniumkarbonat zugesetzt, daß alles freie Alkali in Karbonat übergeht, und das Nickel elektrolytisch gefällt.

Klasse 40, Nr. 78236, **Vortmann,** Dr. G., **Wien.** Trennung von Nickel und Kobalt durch Elektrolyse. 10. 5. 94.

Man elektrolysiert die neutralen Sulfate, denen man Alkali- oder Erdalkalisulfat und eventuell Chloride zugesetzt hat, in der Weise, daß man die Stromrichtung von Zeit zu Zeit umkehrt. Dabei wird an der Kathode abgeschiedenes Kobalthydroxydul zu Hydroxyd oxydiert, während das abgeschiedene Nickelhydroxydul sich wieder auflöst.

Klasse 40, Nr. 81888, **Münzing,** Dr. L., **Hannover.** Verfahren zur elektrolytischen Nickelgewinnung aus eisenhaltigem Rohgut. 15. 8. 94.

Die bei der Elektrolyse mit Nickelsteinanoden erhaltene eisenhaltige Lösung wird in anderen Zellen an unlöslichen Anoden entlang geführt, wodurch das Eisen oxydiert und ausgeschieden wird. Hierauf wird aus dem eisenfreien Elektrolyten das Nickel niedergeschlagen.

Klasse 40, Nr. 96432, **Canning,** Th. R., **Birmingham.** Anode. 10.8.97.

Nickelanoden aus einem Stück haben den Nachteil, daß sie nicht ganz aufgebraucht werden und die Reste sich schlecht verwenden lassen. Deshalb wird die Anode aus einzelnen Stücken zusammengesetzt, die in einen aufklappbaren Rahmen eingebracht werden. Die Stromzuleitung erfolgt durch Kohlestäbe.

Klasse 40, Nr. 102370, **Coehn,** Dr. A., und **Salomon,** Dr. E., **Göttingen.** Trennung des Kobalts von Nickel und anderen Metallen durch Elektrolyse. 4. 3. 98.

Aus Lösungen von Kobalt- und Nickelsulfat oder -nitrat wird das Kobalt bei der Elektrolyse als Superoxyd an der Anode abgeschieden.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 110615.

Klasse 40, Nr. 110615, **Coehn**, Dr. A., **Göttingen.** Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel (Zusatz zum Patent Nr. 102370). 5. 2. 99.

Das Verfahren beruht darauf, daß bei Zusatz eines Persulfates, z. B. Ammoniumpersulfat, zu den Kobalt-Nickellösungen nur Kobalt ausfällt.

Klasse 40a, Nr. 112890, **Le Verrier**, U., **Paris.** Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen. 21. 3. 99.

Die Elektrolyse erfolgt im neutralen oxydierenden Bade, statt wie früher im stark sauren oder stark alkalischen. Als Anode dient Rohnickelspeise (Ferronickel, Nickelschmelze, Rohnickel); der Elektrolyt enthält zweckmäßig 10 Proz. eines Nickeldoppelsalzes (Nickelammoniumchlorid) und 5 Proz. Kochsalz. Von Zeit zu Zeit wird etwas Alkalihypochlorit oder Chlorkalk zugegeben, um das Eisenoxydul zu oxydieren. (Ein Überschuß von Hypochlorit würde Nickel als Ni_2O_3 fällen.)

Klasse 40a, Nr. 117054, **Kugel**, Dr. M., **Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. 15. 11. 99.

Die zu elektrolysierende Nickelsalzlösung wird mit einer starken Mineralsäure versetzt, die durch die Elektrolyse nicht chemisch verändert wird, erhitzt und auf einer Temperatur über 30 Grad gehalten.

Klasse 40a, Nr. 149160, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren zum Reduzieren von Metallverbindungen oder zum Einschmelzen von Metallen, insbesondere Nickel und Eisen, im elektrischen Ofen. 18. 6. 02.

Um den Übergang von Kohlenstoff aus den Elektroden in das Metall zu vermeiden, wird der Boden des Ofens mit einer etwa 2 cm dicken leitenden Schlacke bedeckt, die während der Reaktion zäh oder erstarrt bleibt. Geeignet ist hierfür Magnesia mit einem Zuschlag von Flußspat, Titandioxyd, Titanmonoxyd usw. Man läßt die

Schlacke auf Rotglut erkalten und beginnt mit ziemlich geringer Stromdichte, vorteilhaft mit Gleichstrom, die Reduktion des Nickeloxyduls. Von der oberen Elektrode ist das Metall durch die entstehende leichtflüssige Schlacke getrennt.

Klasse 40a, Nr. 151964, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren zur Herstellung eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten Nickeloxyduls, sowie zur Reinigung von anderen Metalloxydhydraten. 18. 6. 02.

Der aus Nickelchlorid- oder Sulfatlösungen durch Alkalien gefällte Schlick von Nickeloxydulhydrat oder Nickelkarbonat wird kalziniert und heiß, am besten glühend in Wasser gebracht. Das Material zerfällt leicht und läßt sich leicht auswaschen. — Beim Fällen mit Magnesia erhält man auf diese Weise ein salzfreies, nur mit Magnesia verunreinigtes Produkt; die Magnesia bildet beim Schmelzen im elektrischen Ofen eine leichtflüssige Schlacke. — Das Verfahren läßt sich auch auf Zinkoxydhydrat anwenden.

f) Zinn.

Klasse 40, Nr. 73286, **Vortmann,** Dr. G., **Wien,** und **Spitzer,** Dr. A., **Budapest.** Verfahren zur Gewinnung von Zinn. 14. 9. 93.

Das Zinn (z. B. von Weißblechabfällen oder Erzen) wird durch Kochen mit Schwefelnatrium oder durch Erhitzen mit Schwefel und Soda in Natriumsulfostannat übergeführt und die Lösung nach Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfat elektrolysiert.

Klasse 40a, Nr. 118358, **Nauhardt,** P., **Paris.** Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustande. 18. 5. 00.

Der Elektrolyt wird durch Neutralisieren einer sauren Zinnsulfatlösung mit einem Ammoniaksalz erhalten. Das Bad kann heiß und kalt benutzt werden. Der Strom muß schwächer als der für die Kupferelektrolyse nötige Strom sein, um unregelmäßige Abscheidungen zu vermeiden.

Klasse 40a, Nr. 119986, **Cruickshank,** G. B., **Birmingham, Coleman,** H. R. St., **Smethwick,** und **Cruickshank,** P., **Birmingham.** Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege. 18. 5. 00.

In einem zylindrischen Rahmen befinden sich die Anodentrommeln k (Fig. 69) drehbar gelagert. Sie rollen auf Gleitbahnen g, die ihnen auch den Strom zuführen. Die Trommeln enthalten die zu behandelnden Abfälle.

Fig. 69.

Klasse 40 a, Nr. 126 949, **Bergsøe, P., Kopenhagen.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weißblech, Legierungen oder dergl. bezw. zur Reinigung des Rohzinns. 17. 11. 99.

Das Zinn wird ohne Strom mit Hilfe von Stanniverbindungen in Lösung gebracht. Aus der erhaltenen Lösung wird unter An-

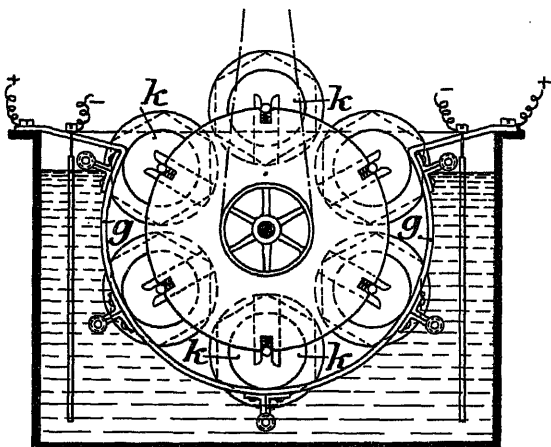
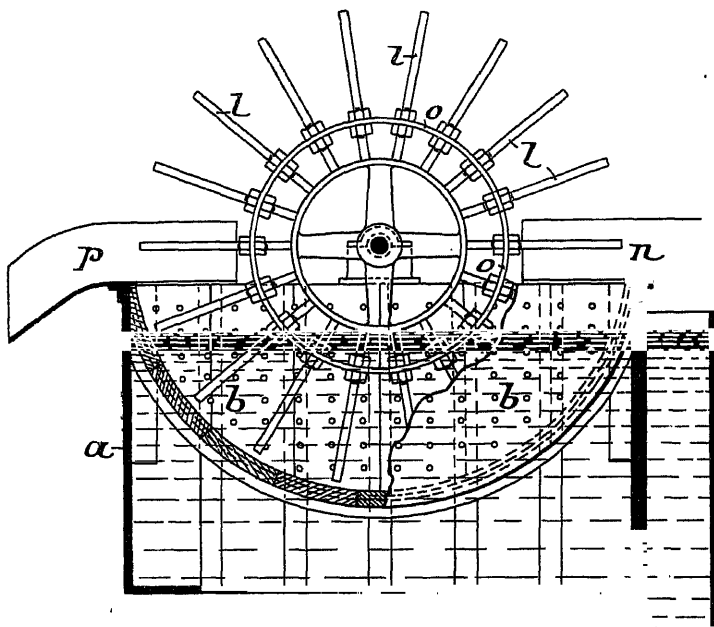



Fig. 70.

wendung unlöslicher Anoden das Zinn elektrolytisch gefällt, während das Lösungsmittel regeneriert wird und zur Lösung neuer Mengen Zinn dienen kann.

Klasse 40 a, Nr. 128 536, **Matthews**, Joseph, **Kings Heath**, und **Davies**, William, **Selly Park.** Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Metallabfällen u. dergl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. 31. 3. 01.

In dem metallenen Troge *a* (Fig. 70) sitzt ein nichtleitender Behälter *b*, der siebartig durchlocht ist und das zu verarbeitende Material aufnimmt. Dieses wird in den Trichter *n* geschüttet und von Armen *ll* durch das Gefäß *b* nach der Förderrinne *p* geführt. Der Kranz *o* verhindert eine Überfüllung der Trommel *b*.

Klasse 40a, Nr. 142433, **Luis**, Cäsar Gustav, **London.** Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weißblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie. 1. 3. 00.

Die Weißblechabfälle bilden die Anoden, die Kathoden sind aus Kohle und der Elektrolyt eine Salzlösung (Sole, Seewasser). Beim Schließen des so gebildeten galvanischen Elements wird die Hauptmenge des Zinns gelöst und auf die Kohlen niedergeschlagen. Der Rest wird in einem alkalischen Entzinnungsbade gewonnen, wozu der von den Elementen gelieferte Strom verwendet werden kann.

Klasse 40c, Nr. 152989, **Mennicke**, Dr. Hans, **Hattersheim.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von chemisch reinem und kristallinisch-kompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle. 19. 6. 02.

Der Elektrolyt ist eine 50 Grad warme, neutrale Lösung von Zinnchlorid, Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen nebst organischen Säuren oder deren Ammoniaksalzen, die unter Entwicklung von Kohlensäure zerfallen. Durch ein Diaphragma aus jalousieartig zusammengebauten Blechen und darin befestigten Lamellen werden die im Elektrolyten gebildeten unlöslichen Salze abgehalten.

g) Zink.

Klasse 40, Nr. 14256, **Luckow**, C., **Deutz.** Verfahren zur Abscheidung von metallischem Zink aus seinen Lösungen behufs Gewinnung im großen mittels des elektrischen Stromes. 20. 4. 80.

Die Zersetzungszellen sind längliche Tröge, in die die Elektroden parallel zur kurzen Seite eingestellt werden. Die Kathoden sind Zinkplatten, unter die mit Stoff bespannte Rahmen gestellt werden, um das von den Kathoden abgestoßene Metall aufzufangen. Die Anoden sind Körbe, die mit Koks oder Gemengen aus Koks und Zinkerzen oder zinkischen Hüttenprodukten gefüllt werden. Der Inhalt der Körbe wird mit einem Metallstück beschwert, das zur Zuleitung des Stromes dient. — Wird Chlorzinklösung mit Kohle als Anode zersetzt, so wird das freiwerdende Chlor durch Einblasen von Luft oder schwefliger Säure entfernt. — Ist dagegen Koks und Blende der negative Pol, so zersetzt das freiwerdende Chlor die Blende unter Lösung des Zinks. In diesem Fall kann der Elektrolyt schwachsaure Kochsalzlösung sein.

Klasse 40, Nr. 21775, **Létrange, L., Paris.** Neuerungen in dem Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung des Zinks aus Erzen. 8. 7. 81.

Es wird auf bekannte Weise eine Zinksulfatlösung hergestellt und diese wird regelmäßig und in bestimmten Mengen auf den Boden der Zersetzungszellen geleitet. Da die entstehende Schwefelsäure spezifisch leichter ist als die zugeleitete Zinkvitriollösung, so steigt sie in den Zellen nach oben und kann dort abgezogen werden.

Klasse 40, Nr. 24682, **Herrmann, R. P., Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Zink auf elektrolytischem Wege aus Doppelsalzen des Zinksulfats mit Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden. 24. 4. 83.

Während es früher nur gelungen ist, Zink aus Lösungen seiner Haloid- oder Cyansalze elektrolytisch abzuscheiden, soll nach dem vorliegenden Verfahren ein Elektrolyt verwendet werden, den man durch Zusatz von Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Strontium-, Magnesium- oder Aluminiumsulfat zu verdünnten Zinksulfatlösungen erhält und aus dem das Zink sich regulinisch abscheidet.

S. das folgende Zusatzpatent Nr. 26091.

Klasse 40, Nr. 26091, **Herrmann, R. P., Berlin.** Verfahren zur Herstellung des Zinks aus Erzen auf elektrolytischem Wege (Zusatz zum Patent Nr. 24682). 26. 6. 83.

Die Zinkerze werden in Mineralsäuren gelöst, der Lösung wird ein Alkali- oder Erdalkalisalz zugesetzt und das entstehende Doppelsalz wird elektrolysiert.

Klasse 40, Nr. 29900, **Kiliani, M., München.** Zinkgewinnung durch Elektrolyse. 11. 3. 84.

Zinkisches Material wird mit einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumkarbonat digeriert und die Lösung filtriert. Hierauf wird ein Teil des Zinks unter Verwendung von Eisenanoden elektrolytisch gefällt, wobei die Lösung mit geeigneter Geschwindigkeit durch die Elektrolyseure läuft. Die abfließende Lauge wird wieder mit Zink gesättigt.

S. den folgenden Zusatz.

Klasse 40, Nr. 32864, **Kiliani, M., München.** Zinkgewinnung durch Elektrolyse (Zusatz zum Patent Nr. 29900). 19. 8. 84.

Zum Auslaugen kann statt Ammoniak und Ammoniumkarbonat auch Ätznatron oder Ätzkali benutzt werden.

Klasse 40, Nr. 33107, **Herrmann, R. P., Berlin.** Verfahren zur Herstellung reinen Zinkes aus unreinem Zink durch Elektrolyse (Zusatz zum Patent Nr. 24682). 14. 9. 84.

Statt unangreifbarer Anoden werden Anoden aus unreinem Zink verwendet, das auf diese Weise raffiniert wird.

Klasse 40, Nr. 33589, **Königliches Hüttenamt** in **Friedrichshütte.** Verfahren der elektrolytischen Zinkschaumverarbeitung. 13. 5. 85.

Bleireicher, silberhaltiger Zinkschaum (der Abfall bei der Entsilberung des Werkbleis) wird in einem Gefäß aus nichtleitendem Stoff auf dem mit Bleiblech bedeckten Boden ausgebreitet, das Gefäß mit Zinkvitriollösung gefüllt und ein horizontales Zinkblech als Kathode über dem als Anode dienenden Boden aufgehängt. Wenn das Zink im wesentlichen gelöst ist, wird der Rückstand einem Saigerprozeß unterworfen, wodurch Reichblei, das zum Treibprozeß gelangt, und feinkörniger Zinkschaum gewonnen wird, der wieder elektrolytisch entzinkt wird.

Klasse 40, Nr. 49682, **Burghardt,** Dr. Ch. A., **Manchester.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink und Zinn unter Anwendung einer Zinkat- bezw. Stannatlösung. 22. 5. 89.

Zur Herstellung des Zinkats wird in geschmolzenes Ätznatron Zinkoxyd oder geröstetes Zinkerz, dem man noch 3 bis 4 Proz Kohle zumischen kann, eingetragen und die Masse unter Umrühren längere Zeit erhitzt. In ähnlicher Weise wird die Stannatlösung hergestellt. — Als Anoden werden Eisenplatten, als Kathoden Zink- oder Zinnbleche benutzt.

Klasse 40, Nr. 56700, **Nahnsen**, G., **Hannover.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. 20. 6. 90.

Das Verfahren nach Patent Nr. 46753 (s. S. 9) wird dahin erweitert, daß die Abkühlung der Elektrolyten sich auch auf zinksalzhaltige erstreckt.

Klasse 40, Nr. 57761, **Lange**, Th., **Brieg**, und **Kosmann**, Dr. B., **Breslau.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Zink aus Sulfitlösungen. 24. 5. 90.

Eine Lösung von Zinksulfit, erhalten durch Einleiten von Röstgasen in eine Mischung von Wasser und geröstetem Zinkerz, wird elektrolysiert, wobei Zink und Schwefelsäure erhalten werden.

Klasse 40, Nr. 62946, **Hoepfner**, Dr. C., **Gießen.** Verwertung armer Zink- und Bleierze. 14. 1. 91.

Die oxydischen Erze (Galmei) sollen durch Ätzalkalilösung ausgelaugt und die erhaltenen Lösungen in die Kathodenräume von Zersetzungsapparaten geleitet werden, während in den durch Diaphragmen abgetrennten Anodenräumen eine Halogensalzlösung vorhanden ist. Durch den Strom wird dann z. B. Zink und Chlor abgeschieden, oder an Stelle des Chlors ein Chlorsauerstoffsalz gebildet. — Um die Diffusion zu verringern, kann man die Kathodenlauge entgegengesetzt der Anodenlauge strömen lassen.

Klasse 40, Nr. 64252, **Nahnsen**, G., **Köln.** Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte. 22. 12. 91.

Zur Entfernung der fremden, die Fällung des Zinks beeinträchtigenden Metalle (Eisen, Kupfer, Silber) läßt man die Laugen, nachdem sie durch oxydische Erze usw. neutralisiert sind, durch eine Reihe von Bottichen fließen, in denen Zinkstaub aufgerührt wird.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 70394 (S. 113).

Klasse 40, Nr. 64435, **Heinzerling**, Dr. Ch., **Frankfurt a. M.** Gewinnung von Zink auf nassem Wege. 30. 3. 92.

Die freies Zinkoxyd enthaltenden Materialien werden unter einem Druck von 2 bis 3 Atmosphären einige Zeit gekocht und die entstehende Lösung wird elektrolysiert. Die Mutterlauge wird, nötigenfalls nach Auflösung von etwa vorhandenem Magnesiumoxychlorid durch Salzsäure, wieder verwendet. Die Extraktionsrückstände können auf Eisen weiter verarbeitet werden.

Klasse 40, Nr. 66185, **Pertsch**, A., **Frankfurt a. M.** Elektrolytische Gewinnung von Zink, Eisen, Blei, Kupfer unter Zusatz von Oxalat. 20. 3. 92.

Der Elektrolyt besteht aus Halogenverbindungen und Oxalaten des auszuscheidenden Metalles.

Klasse 40, Nr. 66592, **Siemens & Halske, Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zink. 17. 4. 92.

Um die Bildung von Schwamm bei der Elektrolyse von neutralen oder schwachsauren Zinksulfatlösungen zu verhindern, werden diesen freie Halogene oder andere Verbindungen, die den naszierenden Wasserstoff unter Bildung von Salzsäure aufnehmen (unterchlorige, unterbromige Säure, Glykolchlorhydrine usw.), zugesetzt.

Klasse 40, Nr. 67303, **Cassel,** G. E., und **Kjellin,** F. A., **Stockholm.** Elektrolytische Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkblende. 18. 8. 92.

Das Erz wird geröstet und ausgelaugt und die erhaltene Sulfatlösung elektrolysiert. Kathoden- und Anodenraum sind durch ein poröses Diaphragma getrennt. Die Anode besteht z. B. aus Eisen und die Anodenlösung aus Eisensulfat. Die Kathode, die in Zinksulfatlösung steht, ist eine Zinkplatte.

Klasse 40, Nr. 70394, **Nahnsen,** G., **Köln a. Rh.** Reinigung zinkhaltiger Elektrolyte (Zusatz z. Pat. Nr. 64252). 30. 3. 92.

Die bei der elektrolytischen Raffination von Rohzink, Hartzink oder Zinklegierungen benutzten, durch die Verunreinigungen der Anoden verdorbenen Laugen werden nach Patent Nr. 64252 mit Zinkstaub behandelt und dann in den Prozeß zurückgeführt.

Klasse 40, Nr. 71155, **Nahnsen,** G., **Köln a. Rh.** Elektrometallurgische Gewinnung von Zink. 13. 11. 91.

Der Elektrolyt, der ein Doppelsalz von Zink und einem Alkalimetall enthält, wird während der Elektrolyse auf 50 bis 60 Grad erwärmt.

Klasse 40, Nr. 75556, **Höflich,** A., **München.** Anode aus basischen Zinksalzen. 8. 7. 93.

Die Anode besteht aus basischem Zinkchlorid oder basischem Zinksulfat, die in passende Form gebracht und gegebenenfalls mit leitenden Stoffen gemischt werden.

Klasse 40, Nr. 77127, **Nahnsen,** G., **Köln a. Rh.** Vorbereitung zinkischen Rohmaterials zur Elektrolyse. 13. 9. 93.

Das Material, das neben Zink z. B. Calcium und Magnesium enthält, wird nach dem Rösten bei genügendem Sulfatgehalt mit

Wasser, sonst mit freier Säure, Zink- oder Eisenoxydsalz versetzt, wodurch die elektropositiveren Bestandteile ausgewaschen werden. Hierauf folgt dann erst die Auslaugung mit dem Elektrolyten.

Klasse 40, Nr. 80032, **Choate, P. C., New York.** Reinigung von Zinksalzlösungen auf elektrolytischem Wege. 9. 1. 94.

Aus den unreinen Zinksalzlösungen werden zunächst die Verunreinigungen, die leichter als Zink fällbar sind, elektrolytisch entfernt; die freiwerdende Säure wird durch oxydierten Zinkstaub abgestumpft.

Klasse 40, Nr. 81640, **Lindemann,** Dr. O., **Oker.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. 11. 11. 94.

Zur Gewinnung eines dichten Zinkniederschlages wird in dem Elektrolyten (Zinksulfat) Schwefelzink suspendiert.

Klasse 40, Nr. 86543, **Hoepfner,** Dr. C., **Berlin.** Verfahren zur Verarbeitung von Schwefelmetallen, insbesondere Schwefelzink. 4. 4. 95.

Die Erze werden, nötigenfalls nach vorheriger vorbereitender Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, event. bei Luftzutritt mit einem Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure oder mit Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Essigsäure derart behandelt, daß möglichst alle Salpetersäure in Form von leicht regenierbaren nitrosen Gasen entweicht und neben Schwefel eine Metalllösung (Chlorid, Sulfat, Acetat oder Nitrat) erhalten wird. Diese Lösung wird elektrolysiert und die zurückbleibende Lösung geht in den Auslaugeprozeß zurück.

Klasse 40, Nr. 88202, **Siemens & Halske, Berlin.** Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink. 1. 1. 96.

Zinkoxyd wird mittels Aluminiumsulfat oder Alaun in Lösung gebracht und die entstehende Lösung von Zinksulfat und basischem Aluminiumsulfat elektrolysiert. Neutrales Aluminiumsulfat wird dabei zurückgebildet.

Klasse 40, Nr. 88443, **Mond,** L., **London.** Verfahren zur Abscheidung von Metallen, insbesondere von Zink, aus ihren Lösungen in Alkalien. 28. 6. 95.

In eine alkalische Metalloxydlösung (Zink) wird ein Alkalimetall-Amalgam eingebracht, ein geeignetes negativeres Metall (z. B. Eisen) eingehängt und das so entstandene galvanische Element kurz geschlossen. Dann schlägt sich das gelöste Metall (Zink) nieder, während das Alkalimetall in Lösung geht.

Klasse 40, Nr. 91513, **Hoepfner**, Dr. C., **Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Zinkgewinnung. 28. 6. 93.

Chlorzinklösungen werden zwischen unlöslichen Anoden und rotierenden Kathoden unter Zwischenschaltung von Diaphragmen elektrolysiert. Die Kathoden bestehen aus Scheiben, deren unterer Teil in das Bad taucht, und die an Wellen oberhalb des Bades befestigt sind.

Klasse 40, Nr. 92244, **Rawson**, W. St., **London.** Elektrolytisches Bad zur Zinkfällung aus alkalischer Lösung. 21. 11. 96.

Das Bad enthält außer unlöslichen Anoden noch Behälter aus gelochtem Eisenblech, die mit Zink gefüllt sind. Sobald der elektrolysierende Strom unterbrochen wird, werden die Behälter mit Zink und die Anoden von vorher automatisch kurz geschlossen, und nun zirkuliert ein Strom, der das Zink auflöst und so das Bad wieder mit Zink anreichert.

Klasse 40, Nr. 95720, **Frank**, Otto, **Berlin.** Verfahren zur Gewinnung von Zink und Alkalien oder von Zink, Alkali und Chlor. 27. 8. 95.

Das Zersetzungsgefäß ist durch zwei Diaphragmen in drei Räume zerlegt. Der mittlere wird mit Alkalichloridlösung beschickt, während von den äußeren der Kathodenraum alkalische Zinklösung, der Anodenraum Alkalichlorid enthält. Bei der Elektrolyse entsteht Zink und Chlor und im Kathodenraum sowie zwischen den Diaphragmen Ätzalkali, das durch Eindampfen gewonnen wird.

Bei der Schwierigkeit der Zinkelektrolyse kann diese Kombination nicht als sehr glücklich angesehen werden.

Klasse 40, Nr. 101177, **Hoepfner**, Dr. C., **Frankfurt a. M.** Elektrolytische Gewinnung von Metallen, insbesondere von Zink. 19. 6. 95.

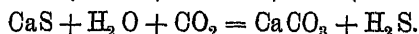
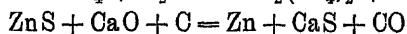
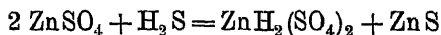
Chlorzink oder Zinkacetat wird in einer durch Diaphragma geteilten Zelle unter Verwendung von Anoden aus anderem als dem zu fällenden Metall elektrolysiert. Um den Eintritt dieses Metalles in den Kathodenraum zu verhindern, werden Stoffe zugesetzt, durch die das Anodenmetall aus der Lösung gefällt wird, z. B. Zinksulfat oder Zinksulfit, um Blei zu fällen, wenn dieses die Anode bildet. Diese Fällung kann auch außerhalb der Zelle vorgenommen werden.

Klasse 40, Nr. 104110, **Hentschel**, Dr. W., **Seifersdorff**, und **Hofmann**, Dr. P. W., **Ludwigshafen a. Rh.** Elektrolytische Gewinnung von Zink. 2. 11. 98.

Einer Chlorzink-Zersetzungszelle wird eine Zelle mit Eisenanode in Eisenchlorür und Kohlekathode in Chlorür und Chlorid vorgeschaltet. Das aus der ersten Zelle entwickelte Chlor wird entweder in den Kathodenraum der Eisenzelle oder in einen Koksturm geleitet, wo ihm die aus dem Anodenraum der Eisenzelle gehobene Chlorürlösung entgegenfließt; die entstehende Chloridlösung dient dann zur Depolarisation der Kathode der Eisenzelle.

Klasse 40, Nr. 106045, **Hoepfner**, Dr. C., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Laugen. 24. 9. 98.

Zur Gewinnung von Zink aus (event. elektrolytisch erhaltenen) Zinklaugen wird das Zink ganz oder teilweise mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzink mit Kalk und Kohle zu Zink und Schwefelcalcium verhüttet. Aus diesem wird durch Kohlensäure wieder Schwefelwasserstoff gewonnen und hiermit wieder Schwefelzink gefällt. Die nach der Abscheidung des Schwefelzinks übrig bleibende Lauge dient wieder zum Lösen von Zink oder Zinkoxyd:

$$2\,ZnSO_4 + H_2S = ZnH_2(SO_4)_2 + ZnS$$
$$ZnS + CaO + C = Zn + CaS + CO$$
$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S.$$

Klasse 40a, Nr. 117067, **Eschellmann**, Dr. G., **St. Petersburg.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. 5.1.98.

Gewöhnlich ist der Zinkniederschlag am Rande der Kathoden stärker als auf dem mittleren Teil. Um dies zu vermeiden, wird die Kathode größer als die Anode gemacht, so daß der Leitungswiderstand zwischen den Rändern der Kathode und der Anode vergrößert wird.

Klasse 40a, Nr. 118291, **Nothmann**, J., **Kattowitz** (O.-S.). Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zink aus Zinkerzen und zinkhaltigen Abfällen. 19. 10. 98.

Das zerkleinerte Erz wird auf die Kathoden gebracht in einem Elektrolyten, der aus alkalischen Laugen oder neutralen Salzen, wie Ammoniumsulfat, Chlorammonium, Natriumsulfat und gegebenenfalls noch anderen Salzen besteht, je nachdem welcher Begleiter des Zinks ausgeschieden oder an der Abscheidung verhindert werden soll. Oxyde und Karbonate lassen sich so ohne weitere Vorbereitung verarbeiten.

Klasse 40a, Nr. 118676, **Société des Piles Électriques**, **Paris.** Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink und

anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. 24. 11. 99.

Die Anoden werden von den Kathoden durch zwei poröse Scheidewände getrennt, zwischen denen eine gut leitende Flüssigkeit strömt. Hierdurch wird die Vermischung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit verhindert.

Klasse 40a, Nr. 124622, **Eschellmann**, Dr. G., **St. Petersburg.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. 28. 12. 97.

Zur Erzielung eines dichten Niederschlags läßt man den Strom regelmäßig auf- und abschwanken, so daß er immer über Null gespannt bleibt.

Klasse 40a, Nr. 132205, **Darmstädter**, Friedrich, **Darmstadt.** Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen und Hüttenprodukten. 19. 9. 99.

Zinkblende u. dergl. wird mit Eisenoxyd, Kalk, Tonerde, Magnesia, Feldspat oder dergl. und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, wobei das Metall abdestilliert oder abfließt und eine leichtflüssige Schlacke entsteht. Wenn das Erz viel oxydische Gangart enthält, so ist gar kein Zuschlag nötig. Läßt man die Kohle fehlen, so entsteht z. B. Zinkoxyd, das auf bekannte Art von den Schlacken getrennt und weiterverarbeitet werden kann.

Klasse 40a, Nr. 148439, **de Laval**, Dr. Gustaf, **Stockholm.** Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen. 30. 4. 01.

Fein gepulvertes Zinkerz wird mit Kohle, Eisenerz (bei ungeröstetem Zinkerz), Kalk usw. gemischt und die Mischung dem Ofen zugeführt. Der im Ofen gebildete Haufen wird durch Strahlung so stark erhitzt, daß Zink und andere bei den erreichten Temperaturen flüchtige Metalle vergast werden, während der Rest der Beschickung schmilzt, den Haufen herunterfließt und Schlacke oder unverflüchtigtes Metall bildet. Die Metalldämpfe werden kondensiert.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 157603 (S. 118).

Klasse 40c, Nr. 151988, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas. 14. 10. 02.

Galmeischlämme, Flugstaub usw. werden mit verdünnter Schwefelsäure, etwa einem Viertel oder der Hälfte der zur Lösung des Zinks erforderlichen Menge, angerührt und die Mischung wird mit unlöslichen Anoden (Blei, Kohle) und Kathoden aus Zinkblech unter Umrühren elektrolysiert. Es wird nur Zink gefällt, da Kupfer, Cadmium und Eisen gar nicht in Lösung gehen. Die Erzmischung, die nur 4 bis 5 Proz. Zink enthält, wird mit der Lauge durch eine Reihe von Elektrolyseuren geführt, so daß im letzten alles Zink (bis auf das als Silikat vorhandene) entfernt ist. Auf diese Weise werden 80 bis 85 Proz. des Zinks gewonnen. — Die im letzten Bottich freiwerdende Säure löst, da sie kein Zink mehr vorfindet, Tonerde auf. Das Aluminiumsulfat wird durch Zusatz von Kaliumsulfat als Alaun entfernt. Die abgeheberte Lauge wird zum Anmachen von neuem Erz verwendet.

Klasse 40a, Nr. 157603, **Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag, Stockholm.** Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen (Zusatz zum Patent Nr. 148439). 30. 4. 01.

Das Verfahren nach dem Hauptpatent wird so ausgeführt, daß die an der Böschungsoberfläche entwickelten Gase und Dämpfe durch eine von der Beschickung freigelassene Ableitung weggeführt werden.

h) Blei.

Klasse 40, Nr. 78896, **Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate, Limited, London.** Verfahren zur Entsilberung von Werkblei und zur Gewinnung von Raffinatblei und Chlor. 11. 4. 94.

Das Werkblei wird in Bleioxyd und dieses mittels Salzsäure in Chlorblei verwandelt. Nachdem das Chlorsilber durch Auslaugen mit Kochsalzlösung entfernt ist, wird das Chlorblei geschmolzen und elektrolysiert.

Klasse 40, Nr. 82125, **Lorenz,** Dr. R. O., **Göttingen.** Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Zink und Blei auf elektrolytischem Wege. 25. 12. 94.

Das blei- und zinkhaltige Material wird mit Essigsäure ausgelaugt und die Lösung nach dem Einleiten von Salzsäuregas verdampft. Die erhaltenen Chloride werden geschmolzen und elektrolysiert, und zwar wird bei 0,4 bis 0,5 Volt Spannung zuerst das Blei und hierauf bei 0,8 bis 1 Volt das Zink abgeschieden. — Der

Zersetzer ist eine mit Ton gefütterte, schräg liegende Eisenretorte mit Kohleelektroden, an deren Boden das abgeschiedene Metall abgestochen wird.

Klasse 40, Nr. 92022, **Rösel**, Dr. R., **Darmstadt.** Verfahren der elektrolytischen Bleiraffination. 24. 1. 96.

Das zu raffinierende Blei wird als Anode in eine Bleinitratlösung gebracht, der Salzsäure oder Chloride zugesetzt sind, um das Silber der Anode in unlösliches Chlorsilber zu verwandeln.

Klasse 12, Nr. 105049, **Dill**, L., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus freier Phosphorsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes in kontinuierlichem Betriebe. 16. 7. 97.

Phosphorsäure von 60 bis 70 Grad Bé. wird mit Kohle gemischt und durch einen elektrischen Strom zersetzt. Die Kohle soll die Leitfähigkeit erhöhen und den chemischen Vorgang unterstützen. Die Mischung wird von Zeit zu Zeit erneuert, ohne daß der Apparat auseinandergenommen zu werden braucht.

Klasse 12i, Nr. 112832, **Electric Reduction Co. Limited, London.** Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material mittels elektrischer Widerstandserhitzung. 23. 3. 98.

Bei der elektrischen Erhitzung einer Beschickung durch Elektroden, die von zwei Seiten in die Beschickung hineinragen, gerät die Masse in starkes Wallen und Kohle wird von den Phosphordämpfen mitgerissen. Daher soll die Beschickung der strahlenden Wärme eines frei im oberen Teile des Ofens angebrachten Graphitstabes ausgesetzt werden.

i) Chrom.

Klasse 40, Nr. 93744, **Aschermann**, Dr. H., **Kassel.** Reduktion von Chrom im elektrischen Ofen. 30. 6. 96.

Eine Mischung von Chromoxyd und Schwefelantimon wird im elektrischen Ofen durch einen Strom von 20 bis 25 Amp. erhitzt. Es entsteht eine Legierung von Chrom und Antimon, aus der das Antimon durch Erhitzen entfernt werden kann.

Vgl. die Zusatzpatente Nr. 94405 (S. 93) und 99342 (S. 66).

Klasse 40, Nr. 81225, **Krupp**, Fried., **Essen.** Elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von reinem Chrom und Mangan und deren Legierungen. 1. 6. 93.

Die unreinen Metalle werden als Anoden in einem geschmolzenen Bad von Halogenverbindungen benutzt, so daß am negativen Pol das reine Metall niedergeschlagen wird.

Klasse 40, Nr. 104793, **The Electro Metallurgical Company Limited, London.** Verfahren zur Überwachung elektrolytischer Metallfällungen. 7. 9. 98.

Die Natur des Niederschlags bei der Elektrolyse von Chromsalzlösung hängt von der Stromdichte ab, indem bei einer bestimmten Stromdichte je nach der Stärke der Säure Metall gefällt oder gelöst wird oder überhaupt kein Niederschlag erfolgt. Man kann also einen zur Kathode parallel geschalteten Probestab so bemessen, daß sein Gewicht sich bei einem gegebenen Säuregrad nicht ändert. Wird der Stab an eine empfindliche Wage gehängt, so zeigt diese jede Veränderung des Säuregrades an.

Klasse 40, Nr. 105847, **The Electro Metallurgical Company Limited, London.** Verfahren zur Gewinnung von Chrom durch Elektrolyse von Chromsulfat enthaltenden Salzen. 7.9.98.

Das Verfahren beruht auf der Elektrolyse von Chromsulfat mit oder ohne Diaphragma. Die Anoden sind von Blei. — Die Anodenflüssigkeit aus dem Prozeß enthält Schwefelsäure, Chromsäure und Natriumsulfat. Die Chromsäure wird durch schweflige Säure in Chromsulfat übergeführt. Hierauf wird soviel Natriumbichromat zugesetzt, daß noch ein Äquivalent Chromtrioxyd auf ein Äquivalent freie Schwefelsäure vorhanden ist. Diese Flüssigkeit läßt man in ein bleiernes Gefäß auf geschmolzenen Schwefel fließen, wobei die Chromsäure in Chromsulfat übergeht. Mit dem Natriumsulfat bildet dieser Chromalaun, und mit dieser Flüssigkeit wird der Elektrolyseur gespeist. — Da die Kathoden-Abteilung immer ärmer an Chromsulfat wird, so wird die Menge des Natriumsulfates zu groß für die Durchführung des Prozesses. Die Flüssigkeit wird deshalb kontinuierlich durch den Apparat geführt und in einem Troge abgekühlt, um einen Teil des Natriumsulfates abzuscheiden. Hierauf wird sie wieder mit Chromalaun angereichert. — Wird der Elektrolyseur mit Chromsulfat gespeist, so wird die Anodenflüssigkeit ebenfalls mit schwefliger Säure behandelt, konzentriert und in der Hitze mit Chromhydroxyd gesättigt.

k) Mangan.

Klasse 40, Nr. 74959, **Voltmer**, Dr. L., **Hannover-Heinholz.** Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Mangan. 12. 7. 92.

Der Elektrolyt ist ein geschmolzenes Halogensalz des Mangans, das sich in einem metallenen, am oberen Rande durch eine isolierende Ausfütterung gegen Chlor usw. geschützten Schmelztiegel befindet. In den unteren Teil desselben ist ein metallener Behälter zur Aufnahme des abgeschiedenen Metalls eingepaßt.

XI. Verbindungen der Schwermetalle.

Klasse 40, Nr. 27603, **Cassel**, H. R., **New York.** Scheidung durch elektrolytische Dialyse. 26. 9. 82.

In einen Trog wird eine Zelle aus Holz oder Leder (Dialysator) gebracht, in die die aufzulösende Metalllegierung eingehängt wird. In den äußern Raum kommt die Kathode (Kupfer oder Kohle). Das Ganze wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. — Beim Durchgang des Stromes lösen sich die Metalle, ohne daß eine Spur durch den Dialysator geht. Der Wasserstoff geht an die Kathode und nimmt die positivsten Metalle der Anode, Arsen, Antimon, Tellur, Palladium usw., und der Metalloide Schwefel und Phosphor mit (!).

Klasse 12, Nr. 35220, **Tamine**, R., **Mons**, und **de Cuyper**, E., **Charleroi.** Verfahren zur Darstellung von Zinnoxyden und Zinnsalzen auf elektrolytischem Wege. 16. 7. 85.

Als Anode dient Zinn in irgend einer Form, als Elektrolyt ganz schwache Kochsalzlösung. Es scheidet sich dann gallertartiges Zinnoxyd aus.

Um Zinnchloride zu erhalten, wendet man starke Salzsäure als Elektrolyt an.

Klasse 12, Nr. 48790, **Lloyd**, P., **& Fils, Paris.** Apparat zur Erzeugung von Metallsalzlösungen auf galvanischem Wege. 13. 2. 89.

Die aufzulösenden Metalle bilden die Anoden von Bunsenelementen. Im oberen Teile eines säurefesten Behälters befinden sich die Metallplatten (oder Körbe mit Abfällen) neben Zellen, die die Kathode (Kohle) in konzentrierter Salpetersäure enthalten. Die Metalllösungen sinken in den unteren Teil des Behälters und werden durch die Stromwärme konzentriert (!). Die nitrosen Dämpfe werden wieder in Salpetersäure verwandelt und in die Tonzellen zurückgeleitet.

Klasse 12, Nr. 68834, **Currie**, S. Ch. C., **Philadelphia.** Darstellung unlöslicher Metallchloride mittels Elektrolyse. 5. 1. 92.

Das Metall (Quecksilber, Silber, Blei), dessen Chlorid dargestellt werden soll, wird zur Anode in einem Bade gemacht, das aus der neutralen Lösung eines Chlorides besteht. Am besten eignet sich eine Chlorzinklösung als Elektrolyt und eine Zinkplatte als Kathode, auf der dann Zink niedergeschlagen wird.

Klasse 12, Nr. 91707, **Elektrochemische Industrie-Gesellschaft m. b. H., Köln a. Rh.** Verfahren zur direkten elektrolytischen Herstellung von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen. 4. 12. 94.

Zur Darstellung von Salzen und Oxyden werden Elektrolyte benutzt, die einerseits Salze solcher Säuren enthalten, die mit dem Anodenmetall ein lösliches Salz bilden, und andererseits Salze von Säuren, die mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung ergeben. Für die Darstellung von Salzen ist das Verhältnis, in dem diese beiden Arten von Salzen gemischt sind, zweckmäßig 80 : 20, für die Darstellung von Oxyden dagegen 99,5 : 0,5. Der Elektrolyt ist möglichst neutral und die Zusammensetzung konstant zu halten. Bleisuperoxyd z. B. wird mit Hilfe eines Elektrolyten hergestellt, der $1^1/_2$ Proz. einer Mischung aus 99,5 Teilen Natriumsulfat und 0,5 Teilen Natriumchlorat enthält; die Anode ist aus Weichblei. Für Bleiweiß verwendet man Mischungen aus 80 Teilen Natriumchlorat und 20 Teilen Natriumkarbonat in $1^1/_2$ prozentiger Lösung usf. Es wird noch die Darstellung von Bleichromat, Kupferoxyd, basischem Kupferkarbonat und basischem Kupferphosphat ins Auge gefaßt.

Vgl. das folgende Zusatzpatent.

Klasse 12, Nr. 99121, **Elektrochemische Industrie-Gesellschaft m. b. H., Köln a. Rh.** Verfahren zur direkten elektrolytischen Darstellung unlöslicher oder schwer löslicher Salze (Zusatz zum Patent Nr. 91707). 13. 5. 97.

Der aus zwei Salzen nach Patent Nr. 91707 bestehende Elektrolyt soll so zusammengesetzt werden, daß das eine, das Lösungssalz, in der Menge der größten Leitfähigkeit, das andere, das Fällungssalz, in der Menge des elektrochemischen Äquivalents (und zwar dissoziiert), die der angewendeten Stromdichte entspricht, enthalten ist. Zum Beispiel verwendet man für Bleiweiß eine Lösung mit 7 Proz. $NaClO_3$ und 0,011 Proz. Na_2CO_3. Die verbrauchte Kohlensäure wird durch Einblasen wieder zugeführt.

Vgl. auch das Patent Nr. 105143 (s. u.) von Luckow.

Klasse 12, Nr. 100876, **Richards**, J. W., und **Roepper**, Ch. W., **Bethlehem**, Penns. Verfahren zur Darstellung von Schwefelmetallen auf elektrolytischem Wege. 27. 4. 98.

Man elektrolysiert mit Anoden aus dem Metall, dessen Sulfid dargestellt werden soll, eine Lösung von unterschwefligsaurem Salz; z. B. geben Cadmiumanoden das als Farbe benutzte gelbe Schwefelcadmium.

S. auch das folgende Patent.

Klasse 12, Nr. 105007, **Roepper**, Ch. W., und **Richards**, J. W., **Bethlehem**, Penns. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Verbindungen durch Wechselstrom. 27. 4. 98.

Das Verfahren ist bestimmt für elektrolytische Prozesse, bei denen aus den Metallelektroden unlösliche Verbindungen entstehen (vgl. z. B. das vorstehende Patent Nr. 100876). Durch Anwendung von Wechselstrom werden die unlöslichen Verbindungen zum Abfallen von der Elektrode gebracht. Als Beispiel dient die Darstellung von Schwefelcadmium mit 10 prozentiger Natriumthiosulfatlösung als Elektrolyt.

Klasse 12, Nr. 105143, **Luckow**, C., **Köln**. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen und Metallen oder Nicht metallen aus unlöslichen Oxyden. 4. 9. 95.

Das Verfahren ist die Übertragung des Verfahrens nach Patent Nr. 91707 (s. d.) auf pulverförmige Stoffe. Diese werden in leitende Elektrodengerüste eingehüllt und in stark verdünnten Elektrolyten der Einwirkung der Elektrolyse unterworfen.

Beispielsweise werden die Anodengerüste mit Bleiglätte, die Kathodengerüste mit Rotbleierz oder Phönizit gefüllt. Bei Verwendung eines schwach alkalischen Elektrolyten aus 1 Proz. Natriumchlorat und $^1/_2$ Proz. Natriumchromat erhält man basisches Bleichromat und Blei.

Klasse 12n, Nr. 115463, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. 5. 5. 99.

Chromoxydverbindungen werden in stark saurer Lösung bei hoher Stromdichte elektrolytisch reduziert. Zum Beispiel besteht die Anodenflüssigkeit aus 30 prozentiger Schwefelsäure, die Kathodenflüssigkeit aus 500 Gewichtsteilen Chromsulfat, 500 Raumteilen Wasser

und 250 Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure; die Stromdichte ist zweckmäßig 1000 bis 1500 Amp./qm. Entsprechend erhält man auch Chromochlorid aus Chromchlorid in salzsaurer Lösung.

Klasse 12n, Nr. 124512, **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. 22. 3. 00.

Bleioxyd wird durch starke Rührung in einer Lösung eines Leichtmetallchlorids suspendiert und dann ein Strom durch die Lösung geleitet. Es bildet sich ein Hypochlorit, während kleine Mengen Blei als Bleioxydnatron oder dergl. in Lösung gehen. Durch die Wechselwirkung beider Stoffe entsteht Bleisuperoxyd, Alkali und Halogenmetall. Das Alkali wirkt wieder lösend auf weiteres Bleioxyd, das dann wieder mit neuem Hypochlorit reagiert.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 133379.

Klasse 12n, Nr. 133379, **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd (Zusatz zum Patent Nr. 124512). 19. 6. 01.

Das Verfahren nach dem Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß man die Kathode durch ein Diaphragma von der Anode trennt und den Anodenraum dadurch schwach alkalisch hält, daß man das kathodische Alkali von Zeit zu Zeit zur Anodenflüssigkeit setzt.

Klasse 12n, Nr. 139068, **Hartmann**, Dr. Wilhelm, **Mülheim a. Rh.** Verfahren zur Herstellung von Bleihydroxyd und schwerlöslichen Bleisalzen auf elektrolytischem Wege. 21. 10. 00.

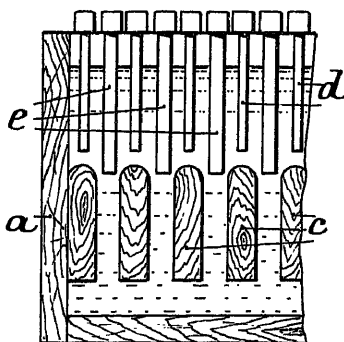
Die Darstellung erfolgt unter Verwendung von Bleianoden und Kathoden aus einem Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, wodurch die Abscheidung von Bleischwamm an der Kathode vermieden wird. Salze werden erhalten durch Zusatz von entsprechenden Säuren, z. B. durch Einleiten von Kohlensäure zur Darstellung von Bleiweiß.

Klasse 12n, Nr. 140317, **Ferchland**, Dr. P., **Halle a. S.** Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. 9. 9. 02.

Als Kathode dient Blei, die Anoden sind z. B. Eisendrahtnetze. Um die freiwerdende Salpetersäure zu binden und ihre Reduktion an der Kathode zu verhindern, wird die Lösung dauernd mit Bleioxyd (Bleihydroxyd, Bleikarbonat, basischem Bleikarbonat) neutralisiert.

Klasse 12 n, Nr. 152227, **Sjoegren,** Henrik, **Arlöf.** Apparat zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen. 30. 7. 03.

Fig. 71.

Der Behälter *a* (Fig. 71) ist durch nichtleitende Körper *c* in enge Zellen geteilt. Die Anoden *e* reichen in diese hinein, während die Kathoden *d* über den Körpern *c* stehen. Der Apparat soll sich z. B. zur Darstellung von Bleihydroxyd unter Verwendung von Natriumacetat als Elektrolyt eignen. Das schwere Bleiacetat sinkt an der Anode herunter zu Boden und wird durch das Alkali gefällt, so daß die Abscheidung von Bleischwamm an der Kathode vermieden wird.

XII. Apparate und Apparatteile.

a) Apparate.

Klasse 40, Nr. 58133, **Hoepfner,** Dr. C., **Gießen.** Apparat für elektrometallurgische Arbeiten. 22. 2. 89.

Der Apparat wird filterpressenartig zusammengesetzt, indem Rahmen aus Holz usw. unter Zwischenschaltung von Membranen aus Tuch, Leder, Pergament, nitriertem Stoff mittels Schraubenbolzen zwischen zwei Platten eingespannt werden, wodurch abwechselnd Kathoden- und Anodenräume gebildet werden. Durch geeignete Bohrungen in den Rahmen kommunizieren die Kathoden- mit den Kathoden-, die Anoden- mit den Anodenräumen, und die Lösungen können durch je eine Reihe von Räumen zirkulieren.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 65655.

Klasse 40, Nr. 65655, **Hoepfner,** Dr. C., **Frankfurt a. M.** Neuerung an elektrolytischen Apparaten (Zusatz z. Pat. Nr. 58133). 8. 9. 91.

Statt der im Hauptpatente verwendeten Schrauben können auch Klammern und Keile zum Zusammenpressen der Rahmen, die durch Membranen voneinander getrennt sind, benutzt werden. Statt die Membranen zu nitrieren, kann man sie auch mit Kollodium oder gelöster Nitrozellulose oder analogen Nitroverbindungen überziehen oder imprägnieren.

Klasse 75, Nr. 73662, **Kroseberg**, R., **Berlin.** Verfahren der Elektrolyse. 23. 7. 93.

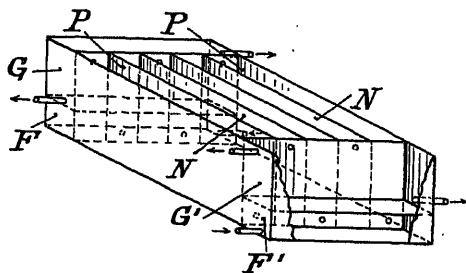
Zum Zweck der Erwärmung oder Abkühlung des Elektrolyten werden die Elektroden selbst erwärmt oder abgekühlt. Hierfür werden die Elektroden entweder hohl gemacht, oder man läßt das Temperiermittel auf die eine, an der Elektrolyse nicht teilnehmende Seite der Elektroden wirken. Zum Beispiel kann ein Trog durch Elektrodenplatten in parallele Räume zerteilt sein, von denen der erste, dritte, fünfte usw. vom Temperiermittel, der zweite, vierte, sechste usw. vom Elektrolyten durchflossen werden. Man kann die Elektrodenplatten auch filterpressenartig zusammenbauen, indem man die erste und zweite durch einen isolierenden, die zweite und dritte durch einen leitenden Rahmen trennt usw. und dann den Elektrolyten durch die erste, das Temperiermittel durch die zweite Kammer leitet usw.

Klasse 75, Nr. 73964, **Société Outhenin Chalandre fils et Cie., Paris.** Elektrolytischer Apparat. 26. 8. 93.

Der Apparat besteht aus zwei ineinandergesetzten wasserdichten Behältern, von denen der innere von beiderseits offenen, schrägliegenden Rohren (wie ein Lokomotivkessel von Siederohren) durchsetzt ist. Die Rohre sind aus porösem Ton und dienen als Diaphragmen. Die Kathoden liegen innerhalb der Rohre (also in der Lösung des äußeren Behälters), die Anoden hängen in dem inneren Behälter zwischen den Rohren.

Klasse 75, Nr. 75033, **Andreoli**, E., **London.** Elektrolytischer Apparat. 20. 6. 93.

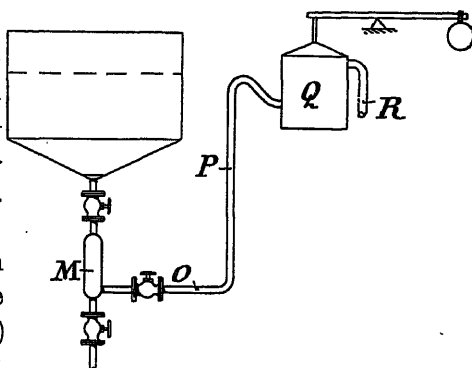
Fig. 72.

Ein Teil des Elektrolyten fließt in die Kammer *F* (Fig. 72), von da durch Öffnungen in die negativen Zellen *NN* und aus diesen wieder durch Öffnungen in die Kammer *G'*, von wo er abgeführt wird. Ein anderer Teil fließt analog durch die Kammer *F'*, die positiven Zellen *PPP* und die Kammer *G*, und wird von da abgeführt.

Klasse 75, Nr. 75917, **Craney**, Th., **Bay-City.** Elektrolytischer Apparat. 9. 5. 93.

Die Anode besteht aus pulverförmigem Stoff, der auf dem wagerechten Diaphragma ausgebreitet wird. Die Zuführung des Stromes geschieht durch ein Rohr, das mit demselben Stoff gefüllt ist und das im oberen Teile Bohrungen besitzt, um die in dem Rohr aufsteigenden Gase herauszulassen.

Klasse 75, Nr. 77349, **Craney,** Th., **Bay-City.** Reguliervorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten. 9. 5. 93.

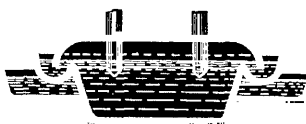
Fig. 73.

In die biegsame, an den Elektrolyseur angeschlossene Überlaufleitung *OPR* (Fig. 73) ist ein Gefäß *Q* eingeschaltet, das ausbalanciert an einem Wagebalken hängt. Bei niedrigem spezifischen Gewicht der ablaufenden Lösung hebt sich das Gefäß und der Ablauf wird unterbrochen, bei hohem spezifischen Gewicht (z. B. infolge hohen Ätznatrongehalts bei der Elektrolyse von Kochsalz) wird er in Tätigkeit gesetzt. *M* ist ein Absetzgefäß für den Schlamm.

Klasse 75, Nr. 79658, **Craney,** Th., **Bay-City.** Elektrolytischer Zersetzungsapparat. 22. 5. 94.

Die Kathode ist ein flacher, horizontalliegender Behälter, auf dem das ebenso geformte Diaphragma (aus Asbest) liegt. Auf dem Diaphragma ist die Anode in Form von Kohlepulver angebracht, dem der Strom beispielsweise nach Patent Nr. 71674 (s. S. 25) zugeführt wird. Durch diese Anordnung wird der Widerstand der Zelle auf ein Minimum gebracht.

Klasse 40, Nr. 85813, **Hornig,** F., **Taucha.** Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse im Schmelzfluß. 12. 5. 95.

Fig. 74.

Der obere Rand des Schmelzgefäßes ist als Rinne ausgebildet, die mit dem Elektrolyten ausgefüllt ist, und in die Rinne wird der Deckel mit seinem unteren Rande eingesetzt. Der Gefäßrand wird gekühlt, wodurch der Elektrolyt in der Rinne zu einer Kruste erstarrt, die eine gute Dichtung und Isolation des Deckels bildet (Fig. 74).

Klasse 75, Nr. 89782, **Hoepfner**, Dr. C., **Berlin.** Elektrolytischer oder galvanischer Apparat. 25. 11. 94.

Mit Nuten versehene Elektrodenplatten *aa* (Fig. 75) aus Kohle, Ferrosilicium u. dergl. werden unter Zwischenschaltung von Membranen *bb* (Asbestpappe) zusammengepreßt, so daß die gegenüberliegenden Nuten die Elektrodenräume bilden.

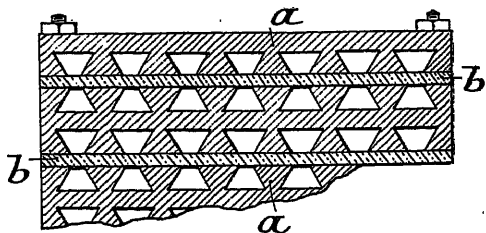



Fig. 75.

Klasse 40, Nr. 91897, **Dronier**, P., **Paris.** Elektrodenanordnung bei Apparaten zur Elektrolyse im Schmelzfluß. 4. 6. 96.

Anoden und Kathoden sind in dem geschlossenen Apparat je an einem isolierten Rost aufgehängt, so daß der Deckel nur von zwei Leitungen durchbohrt zu sein braucht.

Klasse 75, Nr. 102007, **Sirotkin**, J., **Kiew.** Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten mit innerhalb von Heizrohren angeordneten Elektroden. 19. 4. 98.

In jedem Heizrohr liegt eine röhrenförmige Elektrode und in dieser eine zweite stabförmige. Durch die Heizung und die Kleinheit der Zwischenräume soll der Strom sehr gut ausgenützt werden. Mit dem Apparat soll z. B. Zuckerlösung behandelt werden.

Klasse 12h, Nr. 112618, **Carmichael**, H., **Boston.** Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate u. dergl. 28. 5. 99.

Die Vorrichtung besteht aus einer Art Pfeife, die auf einer schwingenden Welle befestigt ist und periodisch in einen Vorratsbehälter taucht, aus dem sie immer dieselbe Menge Flüssigkeit schöpft, um sie in einen elektrolytischen Zersetzer auszugießen.

Klasse 12h, Nr. 130049, **Barnes**, Wilfred, **Lynn.** Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. 23. 1. 00.

Sämtliche Elektrodenkammern, durch die ununterbrochen die Lauge fließt, sind an eine Vakuumleitung angeschlossen. (Das Evakuieren von elektrolytischen Zellen an sich ist bekannt.)

Klasse 12h, Nr. 139661, **Wünsche**, Adolf, **Charlottenburg**, und **Sauerbrey**, Richard, **Staßfurt.** Elektrolytischer Apparat für

kontinuierlichen Betrieb mit filterpressenartig zusammengefügten und voneinander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. 6. 8. 01.

Über den Elementen liegen zwei Reihen von Schäumkammern, von denen die eine mit den Kathoden-, die andere mit den Anodenräumen kommuniziert. Die Kammern derselben Reihe sind voneinander durch nicht bis an die Decke reichende Zwischenwände getrennt, und die Gehäuse sind so durchbohrt, daß der Elektrolyt auf seinem Wege von einem Elektrodenraum zu dem nächsten gleichnamigen immer eine Schäumkammer passieren muß.

Klasse 12h, Nr. 140274, **Wünsche**, Adolf, **Charlottenburg**, und **Sauerbrey**, Richard, **Staßfurt.** Maßregel zur Verhütung schädlicher Neben- und Erdschlüsse bei Speisung elektrolytischer Zellen. 18. 1. 02.

Eine paarige Anzahl von Reihen in Serie geschalteter Zellen ist parallel an eine gemeinsame Elektrizitätsleitung angeschlossen. Der Elektrolyt fließt so nacheinander durch sämtliche Zellen, daß die Zelle, in die er eintritt, dasselbe oder fast dasselbe Potential hat wie die Zelle, durch die er austritt.

Klasse 12h, Nr. 146945, **Elmore**, Francis Edward, **London.** Elektrolytischer Apparat. 12. 10. 02.

Die eine Elektrode der elektrolytischen Zelle ist ohne Vermittlung eines Kollektors mit dem Anker einer Unipolarmaschine fest und leitend verbunden.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 156197.

Klasse 12h, Nr. 156197, **Elmore**, Francis Edward, **London.** Elektrolytischer Apparat (Zusatz zum Pat. Nr. 146945). 1. 1. 03.

Der durch das Hauptpatent geschützte Apparat wird dahin abgeändert, daß der Anker der Unipolarmaschine an beiden Enden fest und leitend mit ihm verbunden Elektroden trägt, die in zwei hintereinandergeschaltete elektrolytische Zellen tauchen, so daß Schleifkontakte und Kollektoren gänzlich vermieden werden.

Vgl. Patent Nr. 156196 (S. 48).

b) Elektroden.

Klasse 40, Nr. 40434, **Stolp**, C., **Santiago de Chile.** Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher, die Elektrizität gut leitender Platten aus Kupferstein oder ähnlichem Material. 21. 11. 86.

In die Anoden, die aus flüssigem Kupferstein u. dergl. gegossen werden, wird ein Drahtnetz (Eisen oder Kupfer) eingegossen. Das Netz ragt an einer Seite der Platte hervor, so daß die Zuleitung daran befestigt werden kann. Gewöhnlich genügen 5 bis 6 Maschen für eine Platte von 1 × 0,5 m.

Klasse 40, Nr. 58956, **Société Electro-Métallurgique Française**, Direktor A. Massé, **Paris.** Verfahren zur Herstellung einer Kohlenelektrode aus einzelnen Kohlenplatten. 11. 4. 90.

Mehrere Kohlenplatten werden mit einem Kitt aus Fruchtzuckersirup mit 10 Proz. Dextrin oder Gummiarabikum, heißem Teer und fein gepulvertem Koks bestrichen, zusammengelegt und in einem gußeisernen Gefäß allmählich bis zur Rotglut erhitzt.

Klasse 40, Nr. 65478, **Hoepfner**, Dr. C., **Frankfurt a. M.** Anoden aus Mehrfachschwefeleisen. 13. 11. 90.

Die Anoden werden entweder aus Schwefelkiesblöcken geschnitten, oder aus Schwefelkiespulver und einem Bindemittel gepreßt, oder aus geschmolzenem Schwefelkies event. unter Zusatz von Schwefel gegossen.

Klasse 75, Nr. 68318, **Henneton**, A., **Lille.** Anode für elektrolytische Zersetzungsapparate. 3. 1. 92.

Die Anode ist ein fensterrahmenartiger Träger aus gut leitendem Material (Kupfer, Messing), das einen isolierenden Übergang aus Ebonit, Guttapercha, Zelluloid, Zellulose, Porzellan, Glas oder dergl. hat. In den Öffnungen des Rahmens sind Drähte *f* (Fig. 76), beispielsweise aus Platin, ausgespannt. Dadurch soll eine gute Verteilung des Stromes unter möglichst geringem Aufwand von edlem Material erzielt werden.

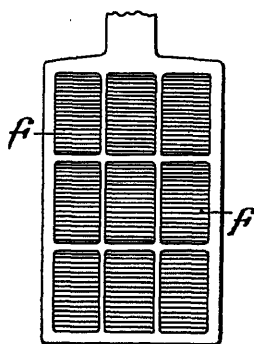



Fig. 76.

Klasse 40, Nr. 68748, **Hoepfner**, Dr. C., **Frankfurt a. M.** Ferrosiliciumanoden. 13. 11. 90.

Als Ersatz für Kohleanoden soll das haltbarere Ferrosilicium dienen, das billiger als Platin ist.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 77881 (s. auf folgender Seite).

Klasse 40, Nr. 70371, **Frei**, H. H., **Hirzel.** Kohlenelektrode für feuerflüssige Elektrolyse. 13. 9. 92.

Zur Vermeidung von Leitungsverlusten wird der Strom der Elektrode erst unmittelbar über der Oberfläche des Elektrolyten zugeführt. Damit die metallene Zuleitung nicht abschmilzt, wird sie sehr stark ausgeführt und nötigenfalls mit Wasser gekühlt.

Klasse 75, Nr. 73221, **Spilker,** W., **Berlin.** Anode zur Elektrolyse von Salzlösungen. 29. 7. 93.

Zur Verminderung der Gaspolarisation und der Zerstörung der Kohleanoden werden Anoden aus Blei und Kohle kombiniert, z. B. Stäbe aus Blei und Kohle nebeneinander innerhalb oder außerhalb des Elektrolyten befestigt. Das Blei überzieht sich zuerst mit Chlorblei, dann mit Bleisuperoxyd, und auch die Kohle bedeckt sich mit dieser Verbindung. Die Kohle kann auch durch Platin ersetzt werden.

Klasse 40, Nr. 73364, **Foreign Chemical and Electrolytic Syndicate Limited, London.** Kohlenelektrode mit Metallkern. 27.6.93.

Die Elektrode (für feuerflüssige Elektrolyse) ist ein hohler Kohlenstift, der zum Teil mit Zinn, Blei oder einer leichtschmelzenden Legierung ausgefüllt ist. In dieses geschmolzene Metall taucht ein schwer schmelzbarer Leiter, wodurch ein guter Kontakt gesichert ist.

Klasse 12, Nr. 75930, **Coehn,** Dr. A., **Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen. 14. 7. 93.

Bei der elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und Halogen sollen als Kathoden Wasserstoff okkludierende Platten (Akkumulatorplatten) verwendet werden. Diese Platten sollen als Lösungselektroden in galvanischen Elementen dienen.

Es lohnt sich nicht, die Elektroden auswechselbar zu machen, um ein bißchen Elektrizität zu gewinnen.

Klasse 40, Nr. 77881, **Hoepfner,** Dr. C., **Frankfurt a. M.** Ferrosiliciumanode (Zusatz zum Patent Nr. 68748). 22. 9. 91.

Die Elektrode besteht nicht wie die nach Patent Nr. 68748 ganz und gar, sondern nur oberflächlich aus Ferrosilicium, im Innern aus Kohle oder Eisen. Eine solche Elektrode wird erhalten, wenn man durch eine Kieselsäureschmelze bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt des Eisens einen Strom leitet und dabei einen Eisenstab als Kathode benutzt. Dieser überzieht sich mit gutleitendem Ferrosilicium.

Klasse 40, Nr. 79237, **Coehn**, Dr. A., **Berlin.** Elektrolyse unter Verwendung von Akkumulatorplatten als Anoden. 1. 7. 93.

Bei der Elektrolyse von Salzen, die an der Anode Sauerstoff geben, werden formierte Akkumulatorenplatten benutzt, die auf diese Weise geladen werden.

Dieses Verfahren läuft schließlich auf Akkumulatorenfabrikation hinaus, da man ein chemisches Verfahren mit derartigen Nebenzwecken nicht belasten darf.

Klasse 40, Nr. 78564, **Günther**, Dr. W., **Birkengang** b. Stolberg. Anode für elektrolytische Zwecke. 19. 5. 93.

Die Anode soll zum Auslaugen von Erzen dienen. Die Elektrode *c* (Fig. 77) steckt in einem durchlochten Rohr *d*, das von jalousieartig angeordneten Platten *a* umgeben ist. Auf die obersten, breiteren Platten wird das Erz gebracht und sinkt allmählich auf die andern nieder. Unten wird es durch eine genutete Walze *b* entfernt.

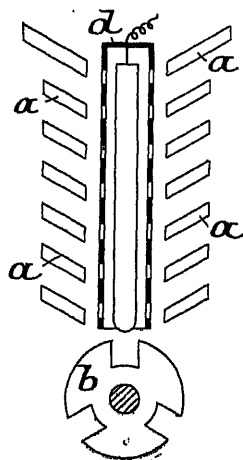



Fig. 77.

Klasse 75, Nr. 83535, **Solvay**, E., **Brüssel.** Wirksame Fläche für Elektrolyse. 5. 8. 94.

Die Fläche wird gebildet durch Zusammenlegen von Streifen aus leitendem und nichtleitendem Stoff in abwechselnder Reihenfolge und so, daß die Polarität der Leiter immerfort abwechselt. Die Leiter können z. B. Platinblechstreifen sein. Die Fläche kann eben oder gekrümmt, z. B. ein Rohr sein. In der Fig. 78 sind *pp* die Leiter der einen, *p'p'* die der andern Polarität, *ii* die Nichtleiter und *d* ein Deckel, um die Gase getrennt aufzufangen.

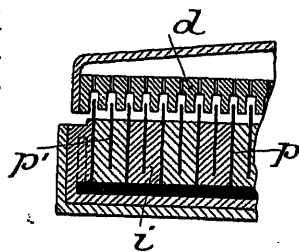



Fig. 78.

Klasse 75, Nr. 85818, **Kellner**, Dr. C., **Wien** und **Hallein.** Elektrodensystem für elektrolytische Prozesse. 14. 4. 95.

Die Elektroden sind Platindrähte, die zwischen parallelen Hartgummistreifen *aa* (Fig. 79) ausgespannt sind. Hierbei ist die An-

ordnung der Kathodendrähte (K) und der Anodendrähte (A) so getroffen, daß ein Draht immer von Drähten entgegengesetzter Polarität umgeben ist (s. den Querschnitt).

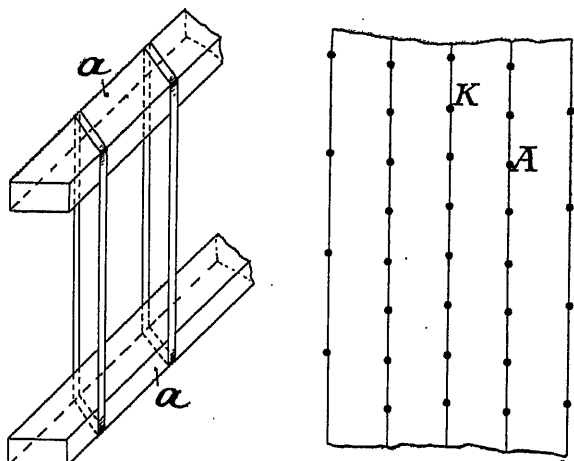



Fig. 79.

Klasse 75, Nr. 86010, **Hessel**, Dr. C., **London.** Einrichtung zur Verminderung der Polarisation bei der Elektrolyse. 5. 7. 94.

Die Kathoden bestehen aus senkrechten dünnen Drähten, an denen der Elektrolyt von unten nach oben entlang strömt, um die Wasserstoffbläschen zu entfernen.

Die Wasserstoffbläschen sind ganz unschädlich und brauchen nicht entfernt zu werden.

Klasse 75, Nr. 87338, **Peyrusson**, E., **Limoges.** Elektrolytischer Apparat mit schraubenförmig gewundenen Elektroden. 30. 10. 95.

Die Elektroden haben die Form von archimedischen Schnecken. Die eine befindet sich in einem zylindrischen porösen Gefäß und füllt dieses so aus, daß der zu- und abfließende Elektrolyt in Schraubenlinie durch das Gefäß läuft. Die zweite Elektrode hat eine zentrale Öffnung, in der das poröse Gefäß steckt, und sitzt ihrerseits in einem zylindrischen Behälter, so daß auch in diesem Raum der Elektrolyt einen schraubenförmigen Weg nimmt.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 94296 (s. S. 55).

Klasse 75, Nr. 88341, **Heraeus**, W. C., **Hanau.** Platinelektrode für elektrolytische Zwecke. 27. 10. 95.

Die Elektrode besteht aus zwei oder mehr Platinröhren, die mit guten Leitern gefüllt und oben durch Querstege, im elektrolytischen Bade durch Platinblech verbunden sind.

Klasse 75, Nr. 90032, **Steffahny**, Dr. E., **Berlin.** Kohleelektrode für elektrolytische Zwecke. 8. 5. 94.

Kunstkohlen für galvanische Zwecke sollen einen Überzug oder ein Pflaster von widerstandsfähigerer Kohle, z. B. von Retortenkohle, erhalten. Zu diesem Zweck wird die gepreßte Kohle vor dem Brennen mit Retortenkohlenstücken besetzt (durch Eindrücken oder Aufkitten). Die Stücke können auch nach dem Brennen in Nuten oder dergl. eingesetzt oder eingeschraubt werden.

Klasse 75, Nr. 90636, **Hoepfner**, Dr. C., **Berlin.** Elektrodenanordnung für galvanische Bäder. 30. 3. 93.

Zur Herstellung größerer Elektroden werden einzelne Kohlenstäbe oder -stücke mit Hilfe eines nichtleitenden Kitts (Asphalt, Pech) pflastersteinartig zu einer Platte zusammengesetzt. Diese Elektroden werden doppelpolig angeordnet, und die Außenflächen der ersten und der letzten Platte werden z. B. durch einen galvanischen Metallüberzug leitend gemacht. Die Methode erlaubt die Verwendung kleiner, sonst wertloser Stücke von Retortenkohle.

Klasse 75, Nr. 91175, **Le Royer**, Dr. A., **Bonna**, Dr. A. E., und **van Berchem**, P., **Genf.** Elektrode von jalousieartiger Form für elektrolytische Zwecke. 25. 6. 96.

Die schräggestellten Platten *bbb* und *ccc* (Fig. 80) der Elektroden *B* und *C* sind an der Vorder- und Oberkante mit einem nichtleitenden Stoff *x* überzogen, um an dieser Stelle die Entwicklung von Gas und die Vermischung von Anoden- und Kathodengas zu verhindern.

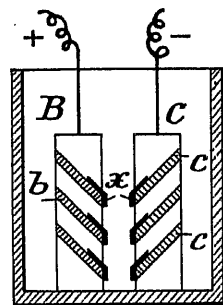



Fig. 80.

Klasse 75, Nr. 92612, **Blackman**, H., **New York.** Anode für elektrolytische Zwecke. 7. 8. 95.

Die Anode besteht aus einer gegossenen Platte von magnetischem Eisenoxyd (Magnetit, Ilmenit), die zweckmäßig unter Benutzung eines geeigneten Flußmittels hergestellt wird. Ein geeigneter Stoff ist sog. schwarze Schlacke (black slag). Es genügt auch, eine Eisenplatte mit einer durch Guß hergestellten Schicht von magnetischem Eisenoxyd zu überziehen.

Vgl. Patent Nr. 157122 (S. 138).

Klasse 75, Nr. 92811, **Secrétan**, P. E., **Paris.** Elektrode mit einer mehrteiligen Stromzuleitungskappe. 20. 6. 96.

Die Kappe ist für zylindrische Kohlen bestimmt, die in der Regel unrund sind. Daher besteht die Kappe aus mehreren federnden oder gelenkigen Backen, die irgendwie, z. B. durch einen über sie gezogenen Ring und Keile, oder durch eine Schelle an den Kohlenkopf angepreßt werden.

Klasse 75, Nr. 99880, **Kellner**, Dr. C., **Hallein.** Doppelpolige Elektroden. 10. 5. 94.

Die Elektroden bestehen aus Platindrähten, -streifen oder -bändern, die in eine isolierende Wand so eingelassen sind, daß die Enden auf beiden Seiten hervorsehen. Diese doppelpoligen Elektroden wirken daher vermöge ihrer Spitzen und Kanten, wodurch eine hohe Stromdichte erzielt und (bei der Darstellung von Bleichflüssigkeit) die schädlichen Nebenreaktionen, wie Reduktion der Oxydationsprodukte, herabgesetzt werden.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 104442.

Klasse 75, Nr. 104442, **Kellner**, Dr. C., **Wien.** Spitzen- und Kantenelektroden (Zusatz zum Patent Nr. 99880). 25. 4. 96.

Die Platinbleche oder -folien der im Patent Nr. 99880 beschriebenen Kantenelektroden werden durch Drähte ersetzt, die um eine nichtleitende Platte herumgewickelt sind.

Bei Anwendung solcher Elektroden kann mit sehr hohen Stromdichten gearbeitet werden.

Klasse 12h, Nr. 114193, **The General Electrolytic Parent Company Limited, Farnworth-in-Widnesz.** Elektrodeneinrichtung. 18. 8. 99.

Durch die Einrichtung sollen größere Elektroden aus kleineren Stücken (Kohle) zusammengesetzt werden. Zu diesem Zweck wird die Zuleitung *a* (Fig. 81) in ein flaches Gefäß *b* geführt und die Elektroden *e* werden mit isolierten Schraubenbolzen, die durch das Gefäß quer hindurchgehen, zu beiden Seiten aufgeschraubt, wobei der Kontakt zwischen Zuleitung und Elektroden durch Klötzchen *f* vermittelt wird. Die Schraubenköpfe können versenkt und die Vertiefung mit Isoliermasse *k* ausgefüllt sein. Das Gefäß wird mit Öl gefüllt.

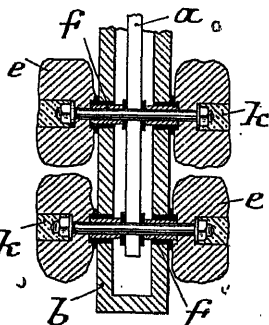



Fig. 81.

Vgl. Patent Nr. 154653 (S. 137).

Klasse 12h, Nr. 124404, **Carmichael**, H., **Boston**. Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. 28. 5. 99.

Die Elektrode wird in ein Glas- oder Porzellanrohr, etwa von der Form eines Reagenzglases, eingeschmolzen und der mit ihr verbundene Leiter innerhalb des Rohres in Asphalt, Harz oder dergl. eingebettet. Beim Springen des Rohres bleibt der Leiter dann unversehrt.

Klasse 12h, Nr. 125882, **Nettl**, Dr. A., **Prag**. Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Elektrodenschutzvorrichtung. 4. 12. 00.

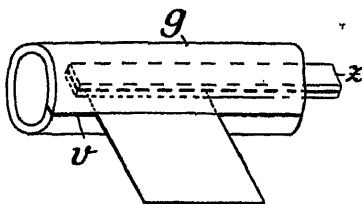
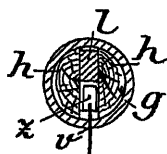



Fig. 82.

Die Röhre *g* (Fig. 82) (aus Glas oder dergl.) hat einen feinen Längsriß *r*. Sie wird z. B. durch Einführung von Holzdornen *hh*, die in Wasser aufquellen, und ein zwischen diese geklemmtes Stück *l* aus leicht schmelzbarem Metall etwas gespreizt, so daß der Riß klafft, und hierauf wird ein an die Kupferleitung *z* gelötetes Platinblech vom einen Ende des Rohres her eingeschoben. Dann wird der innere Druck durch Ausschmelzen des Metallstücks *l* beseitigt, worauf sich der Riß schließt und von innen verkittet werden kann.

Klasse 40a, Nr. 128537, **Matthews**, Joseph, **Kings Heath**, und **Davies**, William, **Selly Park**. Kathodenträger für elektrolytische Zwecke. 31. 3. 01.

Der zellenartige, seitlich offene Kathodenträger, in welchem die Kathodenplatten durch Führungen *c* (Fig. 83) gehalten werden können, ist mit einem trogartigen Behälter *b* zur Aufnahme des abfließenden Metalls versehen.

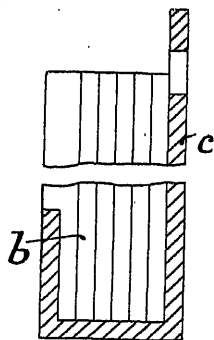



Fig. 83.

Klasse 12h, Nr. 128915, **Fraissinet**, Dr. Karl Wilhelm, **Colditz** i. S. Vorrichtung zur Einspannung von Elektroden in flaschenhalsähnliche Gefäßöffnungen. 18. 1. 01.

Die Vorrichtung entspricht genau den bekannten Bierflaschenverschlüssen, bei denen ein Porzellanknopf mit Gummiring durch eine einen Drehpunkt in Einstülpungen des Flaschenhalses findende

Hebelkombination gegen die Flaschenmündung gepreßt wird. Der Porzellanknopf ist hier durch die Elektrode ersetzt; der Leitungsdraht wird zwischen Elektrode und Preßbügel eingeklemmt.

Klasse 12h, Nr. 132588, **Heraeus**, W. C., **Hanau.** Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. 22. 3. 01.

In eine Glasröhre sind Platinstifte eingeschmolzen, denen der Strom von innen durch ein anderes Metall als Quecksilber zugeleitet wird. An die herausragenden Enden der Stifte sind Platinbleche angeschweißt. Größere Elektrodenflächen stellt man her, indem man zwischen mehreren solchen Elektroden Platinfolien oder -drähte ausspannt.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 138537.

Klasse 12h, Nr. 138537, **Heraeus**, W. C., **Hanau.** Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode (Zusatz zum Patent Nr. 132588). 13. 6. 01.

Die Stromzuführung geschieht durch Kupferdrähte, die je an einen der eingeschmolzenen Platinstifte im Innern der Glasröhre angelötet werden.

Klasse 12h, Nr. 153738, **Hall**, Charles Martin, **Niagara Falls.** Verfahren zum Brennen von Körpern aus Kohle mit Hilfe des elektrischen Stromes. 7. 6. 02.

Die aus der Kohlenmasse geformten Körper werden unmittelbar, ohne Zwischenschaltung einer Isolierschicht, um einen leitenden Kern angeordnet, aber gegen ihre sonstige Umgebung und ihre Auflage isoliert, daß der Strom in der Hauptsache nur durch den Kern läuft und die Erhitzung durch diesen stattfindet. — Die zu brennenden Körper können noch von einer andern Schicht von Kohlenkörpern umgeben sein, die dadurch vorgebrannt werden.

Klasse 12h, Nr. 154653, **The General Electrolytic Parent Company Limited, Middlewich.** Zusammengesetzte Kohleelektrode mit einem metallischen, von einer isolierenden Hülle umgebenen Stromleiter. 10. 3. 03.

Die Elektrode bezweckt eine Vervollkommnung der durch Patent Nr. 114193 geschützten Anordnung. Die Verbindung der Kohleblöcke (*9*) (Fig. 84a u. 84b) geschieht hier durch Kohlenstäbe (*4*), die durch Ausbiegungen (*3*) des metallischen Leiters (*2*) hindurchgehen und mit diesem durch eingegossenes Blei (*5*) oder dergl. verbunden

sind. Die Leiter *2* werden mit einem isolierenden Überzug (Teer, Pech usw.) und einer Isoliermasse *7* aus Zement oder dergl. eingehüllt. Die Enden der Stäbe *4* können mit Isoliermasse (*10*) be-

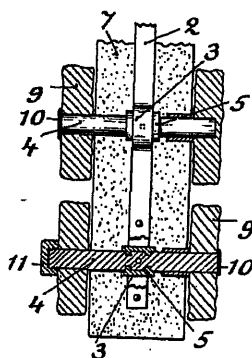
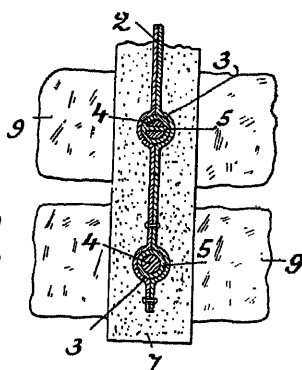



Fig. 84a. Fig. 84b.

deckt oder es können Kohlemuttern (*11*) daraufgeschraubt sein, oder sie gehen nicht ganz durch die Blöcke (*9*) hindurch.

Klasse 12h, Nr. 157122, **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.** Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke. 26. 3. 02.

Die Elektroden werden durch Schmelzen von technisch reinem, nicht magnetischem Eisenoxyd im elektrischen Ofen und Eingießen in passende Formen erhalten.

Vgl. Patent Nr. 92612 (S. 134) von Blackman.

c) Diaphragmen.

Klasse 40, Nr. 45012, **Grabau**, L., **Hannover.** Gekühlte Polzellen. 14. 8. 87.

Um die Wände von Polzellen, die aus Metall sind, mit einer unangreifbaren Rinde aus der geschmolzenen Substanz zu versehen, erhalten die Polzellen Doppelwände, zwischen denen ein Kühlmittel zirkuliert.

Vgl. Patent Nr. 41494 (S. 2).

Klasse 75, Nr. 63116, **Riekmann**, A., **London.** Aluminium-Diaphragma für elektrolytische Zellen. 8. 7. 91.

Das Diaphragma, das besonders für die Zersetzung der Chloralkalien bestimmt ist, wird folgendermaßen hergestellt: Albumin, am besten Bluteiweiß, wird in zwei Teilen Wasser von 38 Grad gelöst, der erhaltene Sirup durchgeseiht und zwischen zwei geölten Glas-

platten durch Erhitzen koaguliert. — Zur Verstärkung kann man die Lösung vor dem Erwärmen zweiseitig auf Papier, Löschpapier, tierisches oder Pflanzenpergament, gewebtes oder filzartiges Zeug, Asbestblätter oder dergl. aufstreichen.

Klasse 12, Nr. 64671, **Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall, Akt.-Ges., Leopoldshall.** Verfahren und Apparat zur Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen. 9. 11. 90.

Die Diaphragmen werden hergestellt, indem man in eine elektrolytische Zelle Membranen aus Asbestgewebe oder dergl. einsetzt, in den Anodenraum eine basische Salze, wie Calciumoxychlorid, Magnesiumoxychlorid oder dergl., enthaltende Lösung, in den Kathodenraum eine Alkalilösung füllt und elektrolysiert. An der Grenze der Flüssigkeiten bildet sich auf der Membran ein hinreichend fester und poröser Belag. Die so erhaltenen Diaphragmen sind sehr widerstandsfähig.

Klasse 75, Nr. 69720, **Andreoli**, E., **London.** Elektrolytische Vorrichtung. 31. 12. 92.

Das Diaphragma einer elektrolytischen Zelle wird aus leitendem Stoff (poröser Kohle, Drahtgaze) gemacht und mit der Kathode leitend verbunden, so daß ein schwacher Strom auch durch den Elektrolyten in das Diaphragma fließt. Durch den naszierenden Wasserstoff wird ein solches Diaphragma gegen chemische Einflüsse geschützt. — Um diesen Schutz dauernd aufrecht zu halten, bleibt die „Hilfskathode“ auch während der Ausschaltung des Hauptstromes mit der Anode in den Stromkreis einer Hilfsbatterie eingeschaltet. — Die Hilfskathode kann die Form eines Troges haben, der die Anoden enthält und der in den als Kathode dienenden Behälter eingesetzt ist; der Zwischenraum zwischen beiden kann mit Kohlestücken u. dergl. ausgefüllt sein. Ferner kann die Hilfskathode aus zwei ineinandergesetzten Kufen aus Drahtgaze bestehen, zwischen denen ein Zwischenraum gelassen ist, der mit leitendem Stoff ausgefüllt wird.

Klasse 75, Nr. 71378, **Riekmann**, A., **Middlesex.** Diaphragma für elektrolytische Zellen. 21. 3. 93.

Das Diaphragma besteht aus Leim, der mit Asbest durchsetzt und mit Kaliumbichromat behandelt ist.

Klasse 75, Nr. 73688, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.** Elektrolytisches Diaphragma. 11. 6. 93.

Das poröse Diaphragma (Asbest u. dergl.) ist auf beiden Seiten mit schrägen, jalousieartig gestellten Streifen aus unporösem Material

versehen, die so angeordnet sind, daß der tiefste Punkt eines Streifens von dem höchsten Punkt des nächsten darunterliegenden Streifens mindestens überdeckt wird. Die elektrolytisch entwickelten Gase können deshalb das Diaphragma nicht angreifen, und dieses kann schon bei geringer Dicke die Zersetzungsprodukte getrennt halten.

Klasse 75, Nr. 78732, **Pieper, C., Berlin.** Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke. 20. 1. 94.

Diaphragmen aus Asbestpappe, Pergament u. dergl. sollen durch parallele Stäbe (aus Glas) versteift werden, die dem Diaphragma teils außen, teils innen anliegen. Die Rahmen, in die die Diaphragmen eingesetzt werden, um Kästen zu bilden, haben oben und unten entsprechende Einschnitte, in welche sich die inneren Stäbe einlegen, während die äußeren durch Gummiringe oder dergl. an die Diaphragmen und Rahmen angepreßt werden.

Klasse 75, Nr. 79258, **Kellner, Dr. C., Hallein.** Seifendiaphragma für elektrolytische Zwecke. 19. 4. 94.

Das Diaphragma ist eine gegossene Platte aus Seife, eventuell mit einem Gerüst aus Glaswolle, Asbest u. dergl. Für Kochsalzzersetzung wird Natron-, für Chlorkaliumzersetzung Kaliseife verwendet.

Klasse 75, Nr. 80454, **Riekmann, A., London.** Elektrolytisches Diaphragma. 17. 7. 94.

Das aus Asbest bestehende Diaphragma der mit der Öffnung nach unten stehenden Anodenzelle wird mit einer Schicht Sand beschwert und so gegen die Kathode gepreßt gehalten, die aus mehreren Lagen Drahtgewebe besteht.

Klasse 75, Nr. 82352, **Anciennes Salines Domaniales de l'Est, Akt.-Ges., Dieuze.** Elektrolytisches Diaphragma. 28. 8. 94.

Das Diaphragma besteht aus (natürlichem oder künstlichem) Erdalkalikarbonat; es soll gut leiten und durch die Produkte der Elektrolyse so gut wie nicht angegriffen werden.

Klasse 75, Nr. 86101, **Heeren, Dr. F., Hannover.** Elektrolytisches Diaphragma aus Hartgummifilz. 27. 3. 95.

Feine Hartgummidrehspäne werden zwischen erwärmten Metallplatten zusammengepreßt. Die Diaphragmen sind beständig gegen Alkalien und Säuren.

Klasse 75, Nr. 88681, **Steffahny, Dr. E., Berlin.** Herstellung nitrierter, insbesondere als elektrolytische Membran verwendbarer Gewebe. 9. 5. 94.

Der Gleichmäßigkeit halber werden nicht die fertigen Gewebe nitriert, sondern nitrierte Fäden usw. aus Zellulose verwebt, event. zusammen mit mineralischen Stoffen, wie Asbest.

Vgl. Patent Nr. 117050 (S. 142) von Eschellmann.

Klasse 75, Nr. 89980, **Hoepfner**, Dr. C., **Berlin**. Elektrolytisches Diaphragma aus Glimmer. 8. 7. 94.

Das Diaphragma ist eine mit zahlreichen kleinen Löchern versehene Glimmerplatte. Es können mehrere solche Platten aufeinandergelegt werden; in diesem Fall können durchlässige Stoffe, wie Asbest, Papier, Ton, zwischen die Platten gebracht werden. — Ein solches Diaphragma ist bei großer Dünne sehr fest.

Klasse 40, Nr. 97166, **Darling**, J. D., und **Harrison**, Ch. L., **Philadelphia**. Diaphragma für elektrolytische Apparate. 29. 9. 97.

Für schmelzflüssige Elektrolyse fehlt es an einem Diaphragmenmaterial, das weder vom Elektrolyten noch von den Zersetzungsprodukten angegriffen wird. Ein brauchbares Material soll erhalten werden, wenn man Magnesia, Calciumoxyd, Baryumoxyd oder ein Gemenge derselben im elektrischen Ofen schmilzt, die glasartige Masse zerkleinert und in passende Formen füllt. Zum Beispiel kann man zwei verschieden große Behälter aus gelochtem Eisenblech ineinanderhängen und den Zwischenraum mit dem gekörnten Material ausfüllen.

Klasse 40, Nr. 98766, **Hanekop**, G., **Altena** i. W. Schmelzgefäß zur Elektrolyse geschmolzener Salze.

Zwischen Anoden und Kathoden sind Scheidewände mit Hohlraum für eine Kühlflüssigkeit angeordnet. Die Scheidewände erstrecken sich quer durch das Schmelzgefäß, stehen mit den sich gegenüberliegenden Wandungen desselben in Verbindung und reichen nicht ganz bis zum Boden.

Vgl. Patent Nr. 45012 (S. 138).

Klasse 12, Nr. 105104, **Grote**, L., **London**. Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen Behältern für Batterien und dergl. 19. 8. 98.

Asbestpappe wird zunächst mit Wasserglaslösung von 12 Grad Bé. behandelt, durch Walzen geschmeidig gemacht und hierauf in verschiedenen Lagen, die mit Wasserglas von 30 Grad Bé. aufeinandergeklebt werden, um einen Kern gewickelt. Der so erhaltene Kasten

wird getrocknet und in einem Bade bei 200 Grad mit Harz, Wachs, Paraffin oder dergl. getränkt. Derartige Behälter sind ein billiger Ersatz für Hartgummi.

Klasse 12h, Nr. 117050, **Eschellmann**, Dr. G., **Mannheim.** Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen aus entfetteten nitrierten Geweben. 28. 12. 97.

Um haltbare Diaphragmen aus nitriertem Gewebe zu erhalten, werden die Gewebe vorher entfettet und die Nitrierung so geregelt, daß eine nur oberflächliche Umwandlung in Mononitrozellulose erfolgt.

Vgl. Patent Nr. 88681 (S. 141) von Steffahny.

Klasse 40a, Nr. 115746, **Darling**, J. D., und **Harrison**, Ch. L., **Philadelphia.** Aus Portlandzement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurigflüssige Elektrolyse. 29. 11. 99.

Das Diaphragma wird aus gleichen Raumteilen Portlandzement und einem Oxyd, z. B. gebrannter Magnesia, hergestellt, das mit dem geschmolzenen Elektrolyten nicht reagiert, bei der Einwirkung desselben nicht schmilzt und die Neigung des Zements, in der Hitze zu springen, nicht vergrößert.

Klasse 40a, Nr. 118178, **Darling**, J. D., und **Harrison**, Ch. L., **Philadelphia.** Elektrolytische Zelle für Schmelzen. 29. 11. 99.

Bei Diaphragmen, die in Metallwände gefaßt sind (vgl. Patent Nr. 97166, S. 141), soll die vorzeitige Zerstörung der Metallwände dadurch vermieden werden, daß eine der beiden Wände oder beide mit dem positiven Pol verbunden werden.

Vgl. hierzu Patent Nr. 69720 (S. 139).

Klasse 12h, Nr. 136273, **Combes**, Charles, und **Bigot**, Alexandre, **Paris.** Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. 9. 7. 01.

Natürliches oder künstliches Eisenoxyd, dem andere geeignete Stoffe zugesetzt werden können, wird fein gepulvert, zu einer Paste angemacht und bei einer Temperatur zwischen Rotglut und Verglasungspunkt der Masse gebrannt. Eine passende Mischung besteht z. B. aus 7 Proz. Kieselsäure, 25 Proz. Tonerde, 68 Proz. Eisenoxyd. Die Diaphragmen sind beständig gegen Alkali und Chlor.

Klasse 12h, Nr. 143938, **Marino**, Pascal, und **Marino**, Guy, **Paris.** Verfahren zur Behandlung von Holz zwecks Herstellung sehr poröser Behälter und Diaphragmen für Primär-

und Sekundärbatterien, elektrolytische Apparate und dergl. 9. 11. 01.

Das Holz (zweckmäßig weißes, leichtes) wird, um es poröser zu machen, nacheinander mit Schweitzers Reagenz, Alkali und Salzsäure behandelt und hierauf mit heißem Wasser, kaltem Wasser und heißem Alkohol gewaschen.

XIII. Öfen.

Klasse 40, Nr. 40354, **Menges**, C. L. R. E., **Haag**. Verfahren zur Reduktion oder Dissoziation von Verbindungen mittels elektrischer Glühhitze. 16. 1. 86.

Die Verbindungen, namentlich Metalloxyde, Karbonate, Phosphate, Borate oder Silikate werden unter Zusatz eines Leiters wie Kohle und eines geeigneten Bindemittels in fest zusammenhängende leitende Körper (Stäbe) gepreßt, die unter Luftabschluß genau wie die Kohlen einer Bogenlampe erhitzt werden. Die eine Elektrode sitzt fest im Boden eines Tiegels, die andere wird ihr gegenüber durch einen Mechanismus reguliert. Die ganze Vorrichtung kann zum Zweck des Arbeitens unter Druck in einen Kessel eingeschlossen werden.

Vgl. Patent Nr. 66177 von Krieg (im Kapitel „Verschiedenes".)

Klasse 40, Nr. 41914, **Cowles**, A. H., und **Cowles**, E. H., **Cleveland**. Elektrischer Ofen für metallurgische Operationen. 30. 3. 87.

Der Ofen hat eine obere senkrechte hohle Elektrode, in die das Gut mittels Trichters geschüttet wird. In der Bohrung der Elektrode befindet sich eine gezahnte Nachschubstange, die auf und ab bewegt wird, welche Bewegung je nach dem Widerstande des Ofens reguliert wird. Die untere Elektrode ist ebenfalls hohl und das Schmelzgut tritt durch diese Höhlung unter dem Ofen aus. Die Gase entweichen zur Seite aus dem Ofen.

Klasse 40, Nr. 44511, **Grabau**, L., **Hannover**. Verfahren und Apparat zur Schmelzung oder auch Reduktion mittels elektrischen Lichtbogens, gewünschten Falls unter Gewinnung von Legierungen. 23. 11. 86.

Das geschmolzene Material bildet am Boden eines feuerfesten Tiegels den positiven Pol, während eine in den Tiegel von oben

eingeführte Kohle den negativen Pol bildet. Das frische Material wird von unten durch eine Preßvorrichtung in den Tiegel geführt. Das geschmolzene Gut fließt durch eine seitliche Öffnung im Tiegel ab. Leiten die geschmolzenen Stoffe nicht, so bildet ein Metalldraht den positiven Pol, der durch eine seitliche Öffnung eingeführt und, da er mit wegschmilzt, stetig nachgeschoben wird.

Klasse 40, Nr. 48040, **Gérard-Léscuyer**, J. M. A., **Courbevoie.** Verfahren und Apparat zur kontinuierlichen Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen mit Hilfe von Elektrizität. 6. 1. 89.

Die zur Darstellung der Metalle oder Legierungen nötigen Stoffe werden als Pulver innig gemischt und aus der Mischung werden Stäbe geformt, die sich (z. B. durch Verschraubung) aneinandersetzen lassen, damit ein fast verbrauchter Stab verlängert werden kann. Diese Stäbe dienen als Elektrode für einen in geschlossenem Raum erzeugten Lichtbogen. Das Metall tropft in einen Flammofen ab. — Für die Darstellung von Aluminiumbronze werden die Stäbe aus Kupfer, Tonerde, Kohle und einem Bindemittel (Teer, Sirup) geformt.

Klasse 40, Nr. 49207, **Reuleaux**, L., **Liège.** Ofen zur Vorheizung von Materialien, welche elektrolysiert werden sollen. 27. 1. 89.

Das elektrisch zu erhitzende Material wird vorgewärmt. Hierzu dient ein Ofen mit drei Schächten *A*, *B*, *C* (Fig. 85). In den Mittelschacht kommt der Brennstoff, in den durch *F* Luft eingeblasen wird; die äußeren Schächte enthalten das Erz und die Zuschläge und werden mit Hilfe von Knallgasdüsen *G G* erhitzt. Nach unten vereinigen sich die Schächte zu dem mit Elektroden versehenen Reduktionsherde.

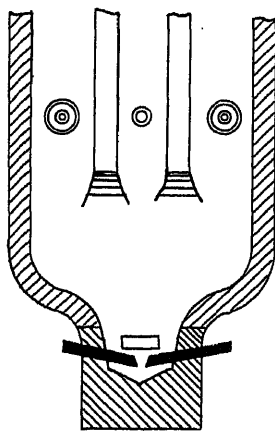



Fig. 85.

Klasse 40, Nr. 54146, **de Laval**, Carl Gustaf Patrik, **Stockholm.** Verfahren und Apparat zur höheren Erhitzung bereits verflüssigter Metalle. 12. 4. 90.

Ein eiserner Kasten ist so mit feuerfestem Material ausgefüllt, daß ein Kanal *DEFG* (Fig. 86) entsteht, der sich von *D* nach *E*

verengt, von da bis F mit gleichem Querschnitt weiter läuft, sich dann verbreitert und eine Biegung nach oben macht. Bei E und F wird mittels Elektroden N und S ein Strom in das bei D einge-

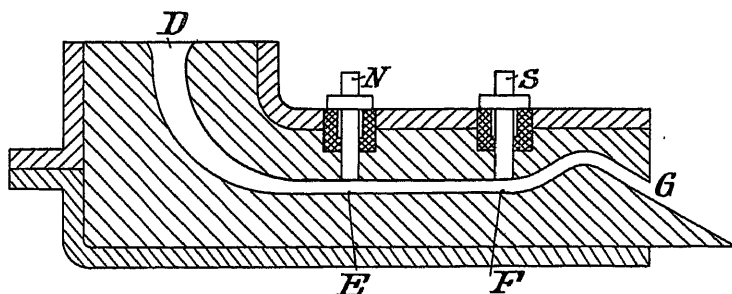



Fig. 86.

gossene Metall geleitet. Die Steigung zwischen F und G soll das Metall unter Druck setzen und eine Zerteilung desselben verhindern.

Klasse 40, Nr. 55 700, **The Electric Construction Corporation, Limited, London** und **Wolverhampton.** Elektrischer Schmelzofen. 27. 6. 90.

In den Schmelzraum G (Fig. 87) ragen von beiden Seiten die Elektroden *e e* (Kohlezylinder) hinein, die in Metallhülsen *c c* stecken, denen der Strom zugeführt wird. Zur Einleitung der Erhitzung dienen dünne Kohle- oder Metallstifte *h h*, die entweder durch besondere Öffnungen in der Ofenwand geführt sind, oder

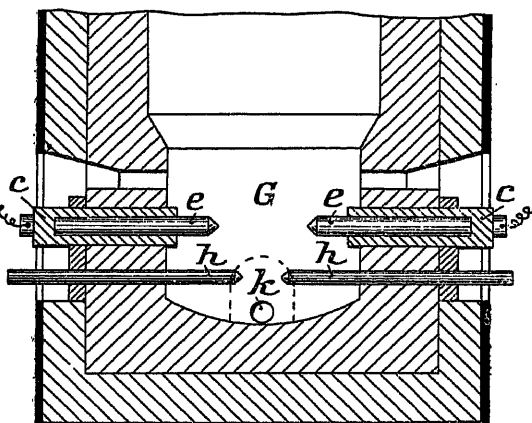



Fig. 87.

durch zentrale Bohrungen in den Elektroden hindurchgehen, um zur Herstellung des Stromkreises zusammengestoßen zu werden. Die Hülsen *c* (und auch die Elektroden, wenn sie aus Metall bestehen) können durch Wasser gekühlt werden. *k* ist ein Abstichloch für die Schlacke.

Klasse 40, Nr. 67 083, **v. Poschinger, F., Buchenau.** Elektrischer Ofen. 20. 4. 92.

Der Strom fließt durch das Ofenfutter, das dadurch leitend gemacht worden ist, daß dem feuerfesten Material bei der Herstellung gemahlener Graphit beigemengt oder daß es mit einer graphithaltigen Schicht überzogen wurde.

Klasse 40, Nr. 67981, **Frei**, H. H., **Hirzel**. Ofen zur elektrolytischen Metallgewinnung. 1. 9. 92.

Die Heizung des Ofens erfolgt von innen, und zwar durch Heizkörper *F* (Fig. 88), die in das abgeschiedene Metall eingebettet sind und durch Gas geheizt werden. *B* ist die Kathode, *KK* sind die Anoden, *C* der Elektrolyt.

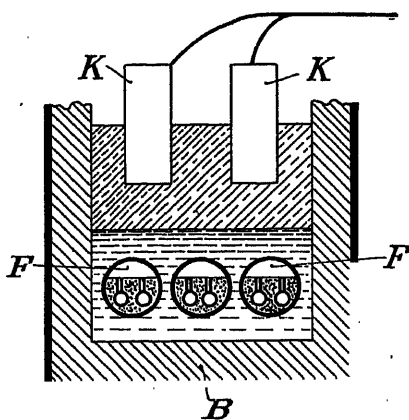



Fig. 88.

Klasse 40, Nr. 73393, **Kreinsen**, A. F. W., **Ottensen**. Vorrichtung zum Schmelzen mittels Elektrizität. 10. 6. 92.

Die beiden Elektroden sind so zueinander angeordnet, daß der Zwischenraum zwischen ihnen nach unten zu kleiner wird. Dadurch wird erreicht, daß das oben eingefüllte zu schmelzende Material bis zur vollständigen Schmelzung mit beiden Elektroden in Berührung bleibt, während es bei parallel angeordneten Elektroden zum großen Teil ungeschmolzen zwischen diesen durchfallen würde.

Klasse 40, Nr. 73582, **Kreinsen**, A. F. W., **Ottensen**. Elektrischer Schmelztiegel. 1. 6. 93.

Der Tiegel *F* (Fig. 89) besteht aus einem flaschenförmigen Gefäß *q* aus Chamotte, Ton, Glimmer oder dergl., das von einem leitenden Mantel *k* aus Graphit, Bogenlichtkohle oder dergl. umgeben ist. Dem Mantel *k* wird der Strom durch die Zuleitungen *a* und *b* zugeführt. Um ihn leicht auswechseln zu können, wird er aus zwei Hälften zusammengesetzt. *d* ist eine von einem Blechmantel zusammengehaltene Wärmeschutzmasse. Aus dem Schmelztiegel *F* läuft das Metall in einen (nicht gezeichneten) Sammelbehälter, der in ähnlicher Weise elektrisch geheizt wird.

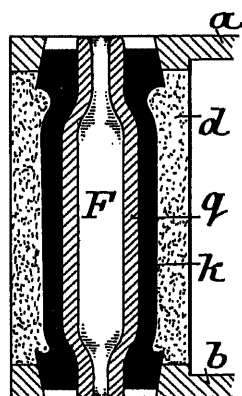



Fig. 89.

Klasse 40, Nr. 74537, **Chaplet**, F., **Paris.** Elektrischer Ofen für ununterbrochenen Betrieb. 17. 8. 93.

In dem Ofen AB (Fig. 90) liegt schräg das feuerfeste Rohr D zur Aufnahme des zu schmelzenden Materials. Das Rohr wird von außen durch Lichtbogen C erhitzt.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 77896 (s. u.).

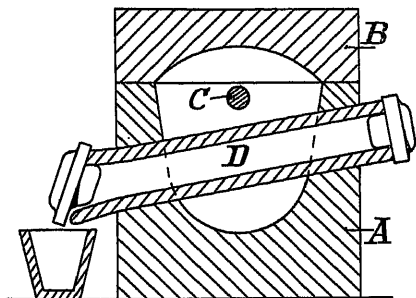



Fig. 90.

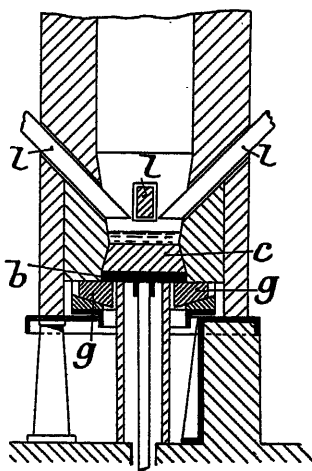



Fig. 91.

Klasse 40, Nr. 77125, **Urbanitzky**, R., und **Fellner**, A., **Linz.** Elektrischer Schmelz- und Reduktionsofen. 13. 8. 93.

Der Ofen hat die Form eines runden Kupolofens. Die positiven Elektroden sind Kohleplatten lll (Fig. 91), die schräg von oben nach unten und radial durch die Ofenwand geführt sind. Die negative Elektrode c ruht auf einer Metallplatte b und wird durch isolierende Chamottekeile gg in die Bodenöffnung gepreßt.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 82164 (S. 148).

Klasse 40, Nr. 77896, **Chaplet**, F., **Paris.** Elektrischer Ofen (Zusatz zum Patent Nr. 74537). 19. 1. 94.

Der Schmelzraum öffnet sich in den Raum, in dem die Lichtbögen erzeugt werden, und das geschmolzene Metall fließt aus dieser Öffnung in einen Sammelbehälter e (Fig. 92).

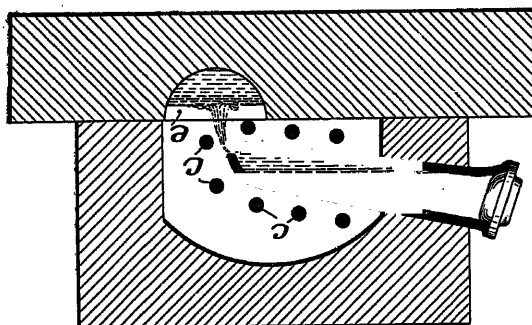



Fig. 92.

Klasse 40, Nr. 78237, **Girard**, A. Ch., und **Street**, E. A. G., **Paris.** Verfahren und Vorrichtung zum Erhitzen von Tiegeln mittels eines elektrischen Lichtbogens. 13. 5. 94.

Der Kohletiegel *v* (Fig. 93) bildet den einen Pol und ragt mit seiner konischen Spitze in den ausgehöhlten Körper *e* hinein, der den andern Pol bildet. An der Seite hat der Tiegel eine Ausgußöffnung. Die Elektrode *e* ist bei *q* durchbohrt und durch *q* kann Luft gegen die Kugel *x* geblasen werden, die dadurch den Lichtbogen herstellt. Das Ganze wird von feuerfesten Wärmeschutzkörpern umgeben. Um den Ofen herum sind zwei Solenoïde angeordnet, die von Strömen so durchflossen werden, daß der Lichtbogen gezwungen wird, in einer zur Tiegelachse senkrechten Ebene zu rotieren.

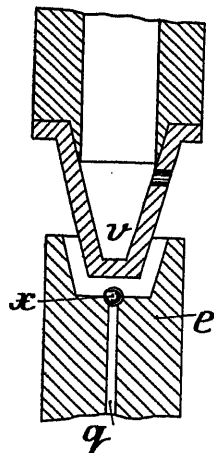



Fig. 93.

Vgl. die Patente Nr. 97608 (S. 149) und Nr. 101690 (S. 152) von Patten.

Klasse 40, Nr. 82164, **Urbanitzky**, R., und **Fellner**, **Linz.** Elektrischer Ofen (Zusatz zum Patent Nr. 77125). 29. 1. 95.

Die Gicht des kurzen, aus nichtleitendem basischem Stoff hergestellten (senkrechten) Ofenschachtes wird durch einen Deckel geschlossen, durch den die positiven Elektroden geführt sind und der zur besseren Ausnützung des Flammenbogens mitsamt den Elektroden um eine senkrechte Mittelachse hin- und hergeschwenkt werden kann. Die Elektrodenführungen sind mit Wasser gekühlt.

Klasse 40, Nr. 86226, **Rathenau**, Dr. W., **Berlin.** Elektrischer Schmelzofen. 13. 6. 95.

Die positive Elektrode ist gegen Stichflammen durch schräg nach unten zusammenlaufende Wände geschützt. Der trichterförmige Zwischenraum nimmt die Beschickung auf (Fig. 94).

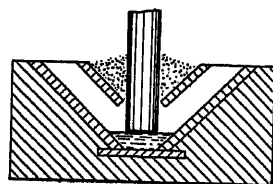



Fig. 94.

Klasse 40, Nr. 89062, **Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard, Paris.** Verfahren zur Darstellung von pulverförmigem Metall. 14. 12. 95.

Das Metall fällt in dünner Schicht zwischen zwei Elektroden hindurch, wobei ein sehr starker Strom von niedriger Spannung

durch das Metall geleitet wird. Hierdurch wird dieses stark erhitzt und zerstäubt.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 101375 (S. 151).

Klasse 12, Nr. 91601, **Deuther**, J. A., **Boston**. Elektrischer Ofen 22. 9. 96.

An der beweglichen Elektrode ist ein Behälter angebracht und in diesem befindet sich ein Kasten, der das zu verarbeitende Material aufnimmt. Der Behälter und der Kasten haben am Boden Öffnungen, und wenn diese zusammenfallen, fällt das Material auf die untere Elektrode. Das Zusammenfallen der Öffnungen erfolgt bei der Verschiebung der beweglichen Elektrode.

Klasse 40, Nr. 93798, **Price**, E. F., **Niagara Falls**. Elektrischer Ofen. 2. 12. 96.

Der Ofen ist drehbar aufgehängt, so daß die Ofensohle beliebig geneigt werden kann. Hierdurch wird ein gleichmäßiges und ununterbrochenes Arbeiten erzielt.

Klasse 40, Nr. 94508, **Chavarria-Contardo**, Dr. R., **Sèvres**. Elektrischer Schachtofen zur Metallgewinnung. 7. 2. 97.

Die Elektroden *c* (Fig. 95) sind von einer Gewölbekappe *b* überdeckt, um sie gegen den Druck der Beschickung und gegen die Gebläseluft *k* zu schützen und die Hitze im unteren Teile des Ofens zu konzentrieren.

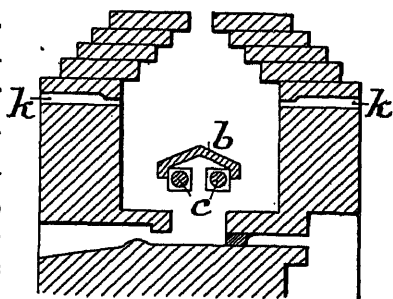



Fig. 95.

Klasse 40, Nr. 94641, **Patin**, O., **Puteaux**. Elektrischer Ofen. 12. 9. 96.

Der sehr hoch gebaute Ofen besitzt eine bewegliche Sohle, die in dem Maße gesenkt wird, wie sich fertiges Produkt ansammelt. Dadurch wird dieses aus der Erhitzungszone des Ofens entfernt.

Klasse 40, Nr. 97579, **Bergmann**, F. J., **Neheim** a. d. R. Elektrische Ofenanlage. 9. 10. 97.

Um eine Ersparnis an elektrischer Kraft für die Vorwärmung elektrischer Schmelzöfen zu erzielen, sind mehrere Öfen so übereinander angeordnet, daß das Schmelzprodukt des obersten Ofens durch die unteren hindurchfließt und diese vorwärmt.

Klasse 40, Nr. 97608, **Patten**, F. J., **New York**. Elektrisches Schmelzverfahren. 16. 2. 97.

Das zu schmelzende Material wird zwischen die Elektroden gebracht und der Lichtbogen durch ein magnetisches Feld quer zur Bahn des Materials hin- und hergeführt. Zu diesem Zweck wird entweder der Strom des Lichtbogens oder der Strom, der das Magnetfeld erzeugt, periodisch umgekehrt.

Vgl. Patent Nr. 78237 (S. 148) und Nr. 101690 (S. 152).

Klasse 40, Nr. 98708, **Bradley**, Ch. Sch., **New York.** Elektrischer Ofen. 27. 11. 97.

Den Ofenraum bildet der hohle Radkranz eines etwa 4,5 m im Durchmesser haltenden Rades. Der hohle Kranz kann durch angelenkte hohle Platten zu einem Wulst geschlossen werden. Der Strom wird durch radiale Kupferstifte zu- und durch eine regulierbare tangentiale Elektrode abgeführt.

Klasse 40, Nr. 98974, **Horry**, W. S., **Sault Sainte Marie.** Elektrischer Ofen mit feststehenden Elektroden und beweglicher, zur Aufnahme des Erzeugnisses bestimmter Ofensohle. 3. 10. 97.

Die bewegliche Ofensohle ist eine drehbare Trommel mit abnehmbaren Platten. Der Ofen dient für Carbidfabrikation.

Klasse 40, Nr. 99578, **Bertolus**, Ch., **St. Etienne.** Verfahren zur elektrischen Schmelzung. 27. 1. 97.

Ein Mehrphasenstrom wird mit einer seiner Phasenzahl entsprechenden Anzahl von Elektroden verbunden, und die Lichtbogen werden entweder unmittelbar durch das zu behandelnde Material von einer Elektrode nach der andern geführt, oder aber der Lichtbogen jeder Elektrode wird durch die zu behandelnde Masse zu einer gemeinsamen Rückleitung geführt.

Klasse 40, Nr. 100477, **Maxim**, H., **London**, und **Graham**, W. H., **Trowbridge.** Elektrischer Ofen mit Glühleiter. 7. 9. 97.

Der Ofen wirkt nicht durch den Lichtbogen, sondern durch mehrere feste glühende Leiter. Diese sind einerseits mit den Leitungen eines Mehrphasenstromes (indem ihre Zahl gleich der Phasenzahl ist), andererseits mit gemeinsamer Ableitung versehen. Das Carbid schmilzt um die Glühleiter herum und wird zusammen mit diesen aus dem Ofen genommen.

Klasse 40, Nr. 100785, **Burton**, G. D., **Boston.** Elektrischer Ofen. 28. 11. 97.

Der Ofen beruht auf dem Prinzip der Erhitzung durch feste Leiter. Diese bestehen aus einem mitten durch den Ofen geführten geraden Rohr und einem hiermit verbundenen schneckenförmig um dieses herumgewundenen Rohr. Durch Löcher in diesen Rohren kann Luft oder Sauerstoff eingeblasen werden, um z. B. Schwefel abzuscheiden, und dies kann durch Drehen der Schnecke unterstützt werden.

Klasse 40, Nr. 100 921, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren der elektrischen Destillation. 5. 4. 98.

Die Elektrode *k* (Fig. 96) ist hohl und mit einer Vorlage *v* verbunden, in der die verflüchtigten Bestandteile verdichtet werden. Die Beschickung wird so hoch gehalten, daß der ganze Dampf gezwungen ist, durch die Vorlage zu ziehen.

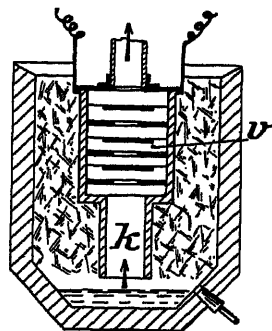



Fig. 96.

Klasse 40, Nr. 101 131, **Mayer, C., München.** Elektrischer Ofen mit heb- und senkbarer Bodenelektrode. 29.5.98.

Die elektrische Verbindung der Bodenplatte mit dem einen Maschinenpol geschieht durch die Hebevorrichtung selbst. Zu diesem Zweck ist die Bodenplatte mit einer Eisenplatte verbunden, in die von unten konische Löcher gebohrt sind. In diese greifen Kupferkonusse der Hebevorrichtung. Beim Senken setzt sich die Platte auf Unterstützungsflächen auf.

Klasse 40, Nr. 101 375, **Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard, Paris.** Verfahren zur Darstellung von pulverförmigem Metall (Zusatz zum Patent Nr. 89 062). 5. 8. 98.

Das zu zerstäubende Metall wird zwischen gekühlte Elektroden gebracht und durch den Strom erhitzt, wobei durch Verringerung des Metallquerschnitts an einer Stelle zwischen den Elektroden die Temperatur bis zum Sieden des Metalles getrieben wird. In der Nähe dieser Stelle wird durch eine Düse Gebläsewind eingeblasen und dadurch das Metallpulver fortgeführt.

Klasse 40, Nr. 101 505, **Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Neuhausen.** Isolierkörper für elektrische Öfen. 29. 5. 98.

Isolierkörper für elektrische Öfen halten den hohen auf sie einwirkenden Temperaturen schwer Stand, so daß sie als schlechte Leiter der Wärme schwer zu kühlen sind. Die Körper sollen daher schicht-

weise mit Metall durchsetzt werden, das leicht zu kühlen ist und die Kühlung auf die Isoliermasse überträgt. Beispielsweise werden die Isolierkörper als gitterförmig durchbrochene Platten hergestellt und die Zwischenräume (die Maschen) mit Metallklötzen ausgefüllt.

Klasse 40, Nr. 101608, **Kenevel**, J. W., **Chicago**, **Spofford**, Ch. A., **New York**, und **Mead**, J. H., **Brooklyn**. Elektrischer Ofen, insbesondere zur Herstellung von Calciumcarbid. 20. 7. 97.

Die beiden Elektroden des Ofens werden durch zwei parallele horizontalliegende Walzen gebildet, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen. Das Reaktionsgemisch (Kalk und Kohle) wird so dauernd durch den schmalen Raum zwischen den Walzen hindurchgeführt, hier durch den Strom erhitzt und z. B. in Carbid verwandelt.

Klasse 40, Nr. 101690, **Patten**, F. J., **New York**. Elektrischer Schmelzofen. 20. 7. 97.

Der Ofen, der eine Ausführungsform des Ofens nach Patent Nr. 78237 bildet, besitzt zwei röhrenförmige, konzentrisch angeordnete positive Elektroden, die mit der negativen Bodenelektrode zwei Lichtbogen bilden. Diese Lichtbogen drehen sich unter dem Einfluß des a. a. O. beschriebenen magnetischen Drehfeldes im Kreise und bewirken so ein gleichmäßiges Erhitzen des Schmelzgutes.

Klasse 40, Nr. 101757, **„Volta", Société anonyme suisse de l'industrie électro-chimique, Genf.** Elektrischer Schmelzofen für Widerstandserhitzung. 29. 3. 98.

Die geneigte Sohle des Ofens besteht zunächst aus einer Kohleplatte *A* (Fig. 97), auf der unter Bildung von Zwischenräumen, die mit schlecht leitender Kohle gefüllt sind, Kohleblöcke *E* angeordnet sind. Die Kohle in den Zwischenräumen ist mit Kohleplatten abgedeckt. Jedem Block *E* steht eine andere Elektrode gegenüber. — Da nur die Oberflächen der Kohlen *E* mit der Schmelze in Berührung sind, so ändert sich ihr Widerstand nicht. Der Ofen ermöglicht Stromstärken von 150000 Amp., also einen Verbrauch von 9000 Kilowatt. Er arbeitet sparsam, da die Gase durch die Schmelze selbst entweichen müssen.

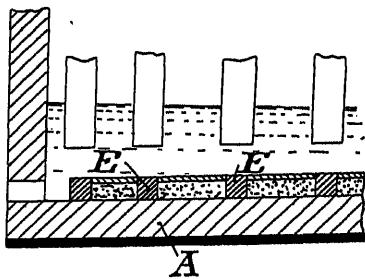



Fig. 97.

Klasse 40, Nr. 101832, **Société des Carbures Métalliques, Paris.** Elektrischer Ofen. 23. 11. 97.

Die Elektroden sind so in der Sohle des Ofens angeordnet, daß sie ständig von dem geschmolzenen Gut bedeckt sind und dieses vom Strom durchflossen wird. Dadurch wird das Abbrennen der Elektroden verhindert.

Klasse 40, Nr. 102964, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren zur Behandlung von Elektrodenkohlen für elektrische Öfen. 28. 9. 98.

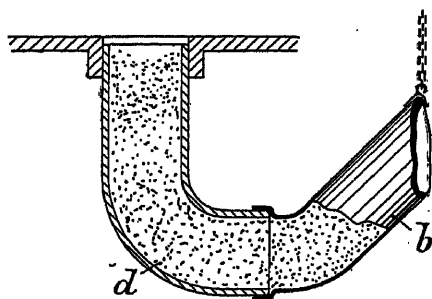
Die Elektroden werden mit schwalbenschwanzförmigen Nuten versehen und dann mit einem Brei von Lehm, dem Porzellanerde beigemischt sein kann, bestrichen. Hierdurch sind die Elektroden gegen Verbrennen geschützt, da der Überzug durch das Eindringen in die unterschnittenen Nuten am Abfallen verhindert wird.

Klasse 40, Nr. 104108, **Sébillot, A., Paris.** Elektrischer Ofen zur Darstellung von Carbiden, Schmelzung von Metallen und dergleichen mit innerem, die Beschickung enthaltendem, von außen heizbarem Schacht. 19. 10. 98.

Der der Abnutzung stark ausgesetzte Schacht besteht aus Metall und ist so im Ofen angeordnet, daß er leicht herausgenommen und ersetzt werden kann.

Klasse 40, Nr. 106049, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Abstichvorrichtung für elektrische Öfen. 7.2.99.

Fig. 98.

An die Abstichöffnung des Ofens schließt sich ein aufwärts und abwärts bewegliches Knierohr *d* (Fig. 98) an, dessen wagerechter Schenkel mit einem heb- und senkbaren Asbestschlauch *b* oder einer Klappenvorrichtung versehen ist. Hierdurch kann das Schmelzprodukt unter Luftabschluß und nahezu erkaltet dem Ofen entnommen werden, indem der Asbestschlauch gesenkt oder die Klappe betätigt wird.

Klasse 12, Nr. 107506, **Lance, D., Paris, de Bourgade,** Dr. R. C. L. E., **Enghien,** und **Schmitz,** L., **Paris.** Elektrisch geheizter Ofen zur Anwärmung von Gasen. 23. 9. 98.

Zur gleichmäßigen Erhitzung des Gasreaktionsraumes a^2 (Fig. 99) dienen elektrisch erhitzte Drähte, die um die Kammer a^2 herumgeführt sind und deren Enden einerseits durch e und f mit dem einen Pol der Stromquelle in Verbindung stehen, während die

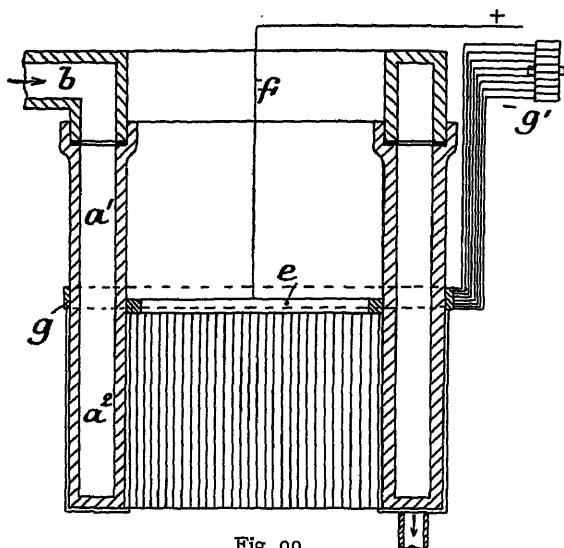



Fig. 99.

andern Enden g nach einer rotierenden Kollektorscheibe g^1 geleitet sind, wo sie einer nach dem andern in den Stromkreis eingeschaltet werden.

Klasse 40, Nr. 107736, **Electric Reduction Co. Limited, London.** Verfahren zum Schmelzen und zur Ausführung chemischer Prozesse mittels elektrischer Widerstandserhitzung. 4. 2. 98.

Das zu behandelnde Gut wird unbedeckt der Strahlung eines elektrisch glühenden Widerstandes, z. B. eines Kohlenstiftes, ausgesetzt, der im Ofenraum allseitig frei angeordnet ist.

Klasse 40, Nr. 109425, **Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.** Schaltungsweise elektrischer Öfen bei Verwendung von mehrphasigen elektrischen Wechselströmen. 4. 11. 97.

Je eine Elektrode der Öfen, die als Platte oder Kasten ausgebildet ist, ruht, während die zweiten Elektroden, die aus einem Bündel Kohlenblöcke bestehen, in senkrechter Richtung beweglich sind. Die ruhenden Elektroden sind unter sich oder mit der Erde

verbunden, die Zahl der beweglichen entspricht der Phasenzahl des Wechselstromes, und jede bewegliche Elektrode ist mit einer der Leitungen verbunden.

Klasse 40, Nr. 110614, **Brandt**, G., **Leipzig.** Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen. 15. 7. 98.

Der Widerstand besteht statt wie gewöhnlich aus einem Rundstab oder Rohr aus einem langen, breiten und dünnen, eventuell gelochten Kohlenband, das bei gleichem Verhältnis von Stromstärke zu Querschnitt eine größere Wärmeentwicklung gibt.

Klasse 21h, Nr. 119464, **Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.** Elektrischer Schmelzofen mit mehreren voneinander getrennten Reaktionsherden. 11. 10. 99.

Zwischen die Elektroden *m*, *p* (Fig. 100), die den Strom zu- und abführen, sind die Kohlen *n*, *o* als Zwischenelektroden eingeschaltet; diese Zwischenelektroden ruhen auf isolierenden Trägern *c*, *d*. Es kann noch eine zweite Horizontalreihe von Zwischenelektroden *r*, *s*, *t* vorhanden sein, die unter den Lücken der oberen Reihe liegen. Die Zwischenräume sind mit der Beschickung angefüllt, die die oberen Elektroden überdeckt.

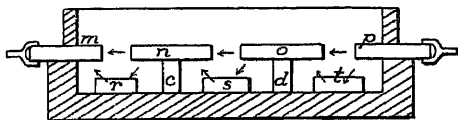



Fig. 100.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 119465 (folgt).

Klasse 21h, Nr. 119465, **Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.** Elektrischer Schmelzofen mit mehreren voneinander getrennten Reaktionsherden (Zusatz zum Patent Nr. 119464). 15. 5. 00.

Unter dem Zwischenraum zwischen den Zwischenelektroden *n*, *o* (Fig. 101), die ebenso wie bei dem Ofen nach dem Hauptpatent vorhanden sind, befinden sich Kohlestücke *s*, die zum Unterschied von denen des Hauptpatents ausgehöhlt sind, so daß Wannen entstehen, in die das schmelzende Gut gelangt. Auf diese Weise wird die Ofenwandung vor der Berührung mit dem feuerflüssigen Schmelzgut geschützt, da dieses nicht über den Rand der Wannen fließen kann.

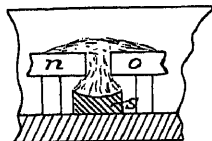



Fig. 101.

Klasse 21h, Nr. 119487, **Brandt**, Gustav, **Leipzig.** Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. 6. 5. 00.

Der Heizwiderstand wird von dem Kohletrichter *c c* (Fig. 102) gebildet, dessen Wände überall gleich stark sind, um die Temperatur nach unten hin zunehmen zu lassen. Nur an der Stelle, wo die einzelnen Stücke des Trichters zusammengefügt sind, ist die Wand durch Flantschen verstärkt. Der Strom wird durch einen Polring *d* zu- und durch einen ebensolchen *e* abgeführt. Der letztere hat eine nach unten zu trichterförmig erweiterte Öffnung, um den Abfluß des Schmelzgutes zu erleichtern.

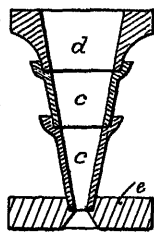



Fig. 102.

Klasse 21h, Nr. 119541, **Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.** Elektrischer Ofen. 15. 5. 00.

Zwischen die den Strom zu- und abführenden Elektroden *f f* (Fig. 103) sind trichterförmige Elektroden *d d d* eingeschaltet, die voneinander und von *f f* isoliert sind. Die Elektroden *f f* sind anfangs durch den verbrennbaren Widerstand *h* verbunden, der nur zur Einleitung der Reaktion dient, indem er die Beschickung in seiner Umgebung zum Schmelzen bringt. Es entstehen so mehrere hintereinander geschaltete Herde, die von dem nach unten sinkenden Schmelzgut nacheinander passiert werden, wobei dieses allmählich umgewandelt wird.

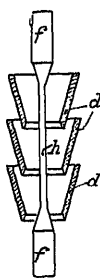



Fig. 103.

Klasse 21h, Nr. 119899, **Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.** Regelungsvorrichtung für elektrische Schmelzöfen mit Widerstandserhitzung. 11. 10. 99.

Zwischen die feststehenden Elektroden *c* und *e* (Fig. 104) wird nach Maßgabe ihres Abbrennens ein beweglich aufgehängtes Kohlenstück *k* eingeführt, um durch dessen Einstellung den Ofenwiderstand konstant halten zu können.

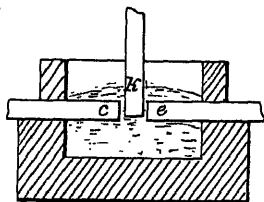



Fig. 104.

Klasse 21h, Nr. 120831, **Brandt, G., Leipzig.** Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. 8. 2. 00.

Die Widerstände liegen in mehreren Lagen derartig übereinander, daß ein Widerstandsstab der unteren Lage zwischen zwei Stäben der oberen Lage zu liegen kommt. Wenn also Schmelzgut

ungeschmolzen zwischen den oberen Stäben hindurchfällt, so wird es von den unteren Stäben geschmolzen.

Klasse 21h, Nr. 121225, **Borchers**, Dr. W., **Aachen.** Elektrischer Ofen. 3. 8. 99.

Das geschmolzene Gut sinkt in einem Kanal nach unten, der von einem Kühler *kk* (Fig. 105) umgeben ist. Hierdurch wird das Gut zum Erstarren gebracht und so weit abgekühlt, daß es durch Luftsauerstoff keine Veränderung mehr erfährt. Das Herabrutschen des entstehenden Blocks wird durch eine Hemmwalze *w* geregelt. Von Zeit zu Zeit wird mit Hilfe des Meißels *m* ein Stück vom Block abgeschlagen.

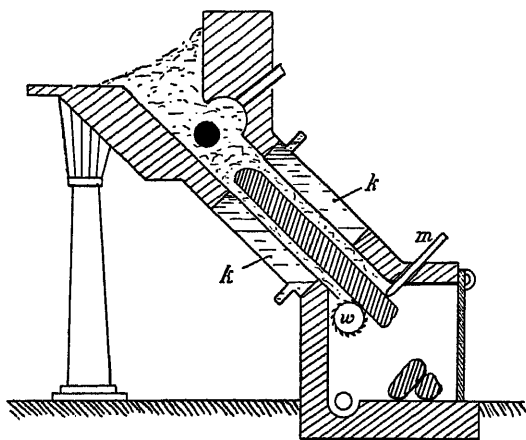



Fig. 105.

Klasse 21h, Nr. 124788, **Chavarria-Contardo**, R., **Sèvres.** Elektrodenfassung für die Stromzu- und -ableitung bei elektrischen Öfen. 26. 8. 00.

Die Kohleelektrode ist von einem aus einzelnen Segmentstücken bestehenden Metallzylinder umgeben, über den Ringe gezogen sind, durch die Druckschrauben hindurchgehen, um die Segmente gegen die Elektrode zu drücken. Die Elektrode geht durch eine mit Wasser gekühlte, in der Ofenwand befestigte Stopfbüchse hindurch.

Klasse 21h, Nr. 126606, **Gysinge Aktiebolag, Stockholm.** Elektrischer Ofen, bei welchem die Beschickung durch in derselben erregte Induktionsströme erhitzt bezw. geschmolzen wird. 8. 9. 00.

Der Ofen (in der Fig. 106 von oben gesehen) ist ringförmig gemauert und das Mauerwerk *a* enthält eine ringförmige Rinne *b*, die mit den zu erhitzenden Erzen usw. beschickt wird. Der die Beschickung durchfließende Strom wird induziert durch die Wicklung *w* des im Innern *c* des Ringes befindlichen Magnet-

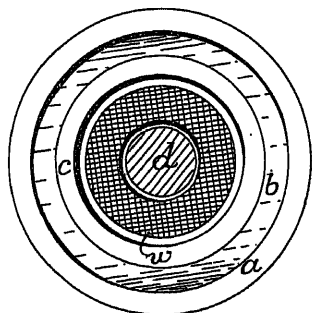



Fig. 106.

schenkels *d*. Die Wicklung wird durch die Luft, die im Innenraum *c* von unten nach oben streicht, gekühlt. (Der Buchstabe *c* sollte in der Figur in dem nächstfolgenden innern Ring stehen.)

Klasse 21h, Nr. 127089, **Morani, F., Rom.** Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Öfen. 3. 7. 00.

Fig. 107.

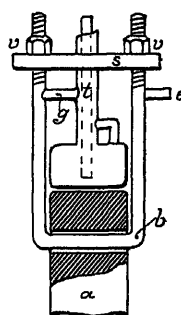
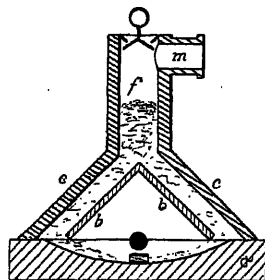
Die Stromzuleitung *t* (Fig. 107) erweitert sich an der Elektrode *a* zu einem Kasten, der durch den Bügel *b* und die Traverse *s* mittels Muttern *v v* gegen die Elektrode gepreßt wird. Das Kühlwasser strömt durch ein in der hohlen Zuleitung *t* liegendes Rohr in den Kasten und von da durch die Verbindung *g* in den hohlen Bügel *b*, aus dem es durch *e* abfließt.

Klasse 21h, Nr. 127340, **Chavarria-Contardo, R., Sèvres.** Durch Bestrahlung wirkender elektrischer Ofen mit kontinuierlicher Beschickung. 26. 8. 00.

Fig. 108.

Der oder die Lichtbogen sind von einem Dach *b* (Fig. 108) überdeckt, das zusammen mit einem darüber befindlichen, dem ersten parallelen Dach *c* einen Kanal für die Zuführung und Vorwärmung der Beschickung bildet. Die Dächer stehen über der muldenförmigen Sohle *a* des Ofens. Das Rechteck am Boden der Mulde ist das Abstichloch, *f* der Beschickungsschacht, *m* der Abzug für die Gase.

Klasse 21h, Nr. 127700, **Chavarria-Contardo, R., Sèvres.** Elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne. 5. 3. 01.

Die Schwingungszapfen des Ofens sind hohl, um die Elektroden durchzulassen. Die Abdichtung erfolgt durch stopfbüchsenartige Abkühlungsmuffen, die sowohl das Regulieren der Elektroden wie das Drehen der Zapfen um dieselben ermöglichen.

Klasse 21h, Nr. 127833, **Grauer, E., Lauffen a. N.** Vorrichtung für elektrochemische und elektrothermische Schmelzarbeiten. 21. 7. 99.

Der Ofen hat eine obere Elektrode, die senkrecht und hohl ist, und eine darunter liegende tiegel- oder scheibenförmige, die zu

der oberen exzentrisch liegt. Die letztere läßt man um senkrechte Achse rotieren, wodurch immer neue Teile derselben der rohrförmigen Elektrode gegenüber zu liegen kommen und die Beschickung an immer neue Stellen gelangt.

Klasse 40a, Nr. 133495, **Minet, A., Paris**, und **Neuburger**, Dr. A., **Berlin.** Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Öfen. 26. 6. 00.

An den Längsseiten des eigentlichen elektrischen Ofens sind Kammern angeordnet, in denen z. B. Gichtgase verbrannt werden. Diesen Kammern sind nach außen zu Kammern vorgelagert, die durch die Abgase geheizt werden, oder durch etwaige heiße Gase, die in den ersten Kammern verbrannt werden sollen. Zum Zweck geringerer Vorwärmung werden die Gase in den inneren Kammern nicht verbrannt.

Klasse 21h, Nr. 139904, **La Société Électro-Metallurgique Française, Froges.** Elektrisches Schmelzverfahren. 4. 7. 00.

Das Verfahren bezweckt zu verhindern, daß das Metall im Ofen durch die Kohle der Elektroden usw. verunreinigt wird. Um dies zu erreichen, wird der Ofen mit einem nichtleitenden, auf das Gut nicht verunreinigend wirkenden Stoffe ausgekleidet und die Elektroden werden von oben so in den Schmelzraum geführt, daß sie durch eine Schlackenschicht von dem Metall getrennt sind, wobei der Strom aus der einen Elektrode in eine Schlackenschicht, von da auf eine größere Strecke durch das Schmelzgut, wieder durch eine Schlackenschicht und dann in die andere Elektrode fließt.

Klasse 21h, Nr. 140838, **Keller, Leleux & Cie., Paris.** Elektrischer Ofen zum Erhitzen und Schmelzen beliebiger Stoffe mit von Induktionsströmen durchflossenem und von diesen erhitztem Heizwiderstand. 31. 1. 02.

Durch Änderung des Kraftlinienflusses in dem Magnetgestell des Ofens wird ein Heizstrom induziert, der aber nicht die Beschickung, sondern einen von ihr isolierten, in der Tiegelwand angebrachten Widerstand durchfließt und erhitzt. Um das Auftreten eines starken Induktionsstromes in der Beschickung zu verhindern, wird diese durch isolierende Querwände mehrfach unterteilt.

Klasse 21h, Nr. 142830, **Société Électro-Metallurgique Française, Froges.** Elektrischer Ofen mit in dem Ofenschacht und in der Ofensohle eingebauten Elektroden. 22. 2. 02.

Das Erz gelangt durch den Schacht A (Fig. 109), in dem es schon vorgewärmt oder geschmolzen wird, in den Ofenschacht H. Oberhalb der Mündung von A ist in dem Schacht H die Elektrode G eingebaut, von der der Strom nach der unteren Elektrode B am Boden des Schachtes fließt. An der Mündung von A trifft das Erz mit der im Schacht H herabsinkenden Kohle zusammen und mischt sich mit dieser. Um das Herausfließen des Erzes zu erleichtern, ist noch der Kohleblock F angebracht, auf den ein Teil des Stromes unter Erhitzung der Kante e übertritt.

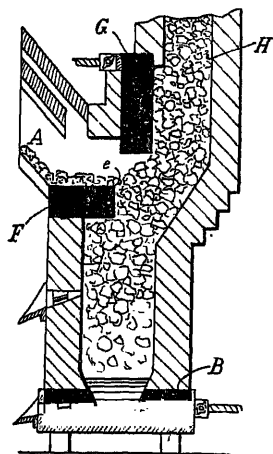



Fig. 109.

Klasse 21h, Nr. 144156, **Stassano**, Ernesto, **Rom.** Drehbarer elektrischer Ofen zum Reduzieren von Mineralien und Raffinieren von Metallen. 11. 3. 02.

Der Ofen unterscheidet sich von bestimmten drehbaren elektrischen Öfen dadurch, daß die Drehachse des Ofens und der mit ihm fest verbundenen Teile, wie Elektroden, Kühleinrichtung und Druckzylinder für die Bewegung der Elektroden, in schräger, von der senkrechten etwas abweichenden Richtung steht. Dadurch gleitet beim Drehen des Ofens die Beschickung auf dem senkrecht zur Drehachse liegenden Boden hin und her und wird gehörig durchgearbeitet.

Klasse 21h, Nr. 144336, **Elsner**, Julius, **Dortmund.** Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. 21. 11. 02.

Die Roststäbe $b\,b^1$ (Fig. 110) liegen mit ihren unteren Enden dicht beieinander lose in einer Kohlenrinne b^2. Nur die unteren Enden der Stäbe werden vom Strom durchflossen, und da die Stäbe frei liegen, können sie leicht ausgewechselt werden.

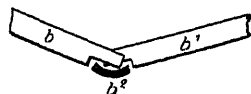



Fig. 110.

Klasse 21h, Nr. 147582, **Keller**, Charles Albert, **Paris.** Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke. 30. 7. 01.

Der Schmelzraum ist wannenartig erweitert und die Elektroden sind in den Ecken so angeordnet, daß sie nicht in den Schacht

hineinragen und so das Hinuntergleiten der Beschickung hindern. Andererseits können sie leicht von außen verstellt und ausgewechselt werden.

Klasse 21h, Nr. 148129, **Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag, Stockholm.** Verfahren zur Zuführung von Schmelzgut in elektrischen Strahlungsöfen. 19. 12. 01.

Fig. 111.

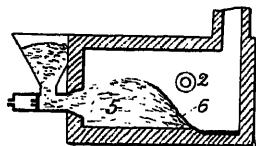
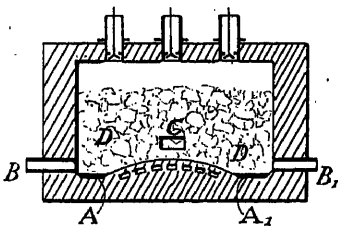
Das Gut wird so in den Ofen eingeführt, daß die Böschung *6* (Fig. 111) immer gleichweit von den Lichtbogenelektroden *2* entfernt ist. Der Haufen *5* bedeckt sich dadurch mit einer teigigen Schicht, aus der die Gase entweichen und die das Umherschleudern des pulverigen Gutes verhindert.

Klasse 21h, Nr. 148541, **Petersson,** Dr. Albert, **Alby.** Elektrischer Ofen zum Erhitzen von Gasen. 23. 9. 99.

Fig. 112.

Die Gase werden durch die Rohre $B B_1$ (Fig. 112) eingeleitet, durchstreichen die zwischen den Elektroden $A A_1$ erhitzte Kohlenschicht D und entweichen durch C.

Klasse 21h, Nr. 148457, **Frölich,** Dr. O., **Wilmersdorf** b. Berlin. Elektrischer, im kalten Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen. 2. 2. 02.

Der Widerstand besteht aus zusammengeschmolzenem Carbid, das zum Schutze gegen schädliche Einwirkungen mit einer Schutzhülle umgeben ist. Die Temperatur kann derart gesteigert werden, daß das Carbid vollständig oder teilweise schmilzt.

Vgl. die Zusatzpatente Nr. 149034 und 149035 (s. unten).

Klasse 21h, Nr. 149034, **Frölich,** Dr. O., **Wilmersdorf** b. Berlin. Elektrischer, im kalten Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen (Zusatz zum Patent Nr. 148457). 7. 6. 02.

Der Widerstand besteht aus Mischungen von kalt leitenden Carbiden und kalt nichtleitenden Oxyden, namentlich Kalk, Baryt, Magnesia, Tonerde und deren Silikaten; durch den Zusatz wird die

Leitfähigkeit des Carbidwiderstandes verringert und das Entstehen von Rissen beim Erkalten möglichst vermieden.

Klasse 21h, Nr. 149035, **Frölich**, Dr. O., **Wilmersdorf** b. Berlin. Elektrischer, im kalten Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen (Zusatz zum Patent Nr. 148457). 7. 6. 02.

Anstatt Calciumcarbid wird Baryum-, Bor- oder Siliciumcarbid verwendet.

Klasse 21h, Nr. 150262, **v. Seemen**, Dr. Walter, **Dresden.** Verfahren zur Behandlung von Erzen, Metallen u. dergl. im elektrischen Ofen. 12. 6. 03.

Die Beschickung des Ofens wird gleichzeitig von Wechselstrom und Gleichstrom durchflossen, wobei die Heizung größtenteils durch den Wechselstrom bewirkt wird, während der Gleichstrom im wesentlichen zur Elektrolyse dient.

Klasse 21h, Nr. 153100, **Kryptolgesellschaft m. b. H., Berlin.** Verfahren zur elektrischen Erhitzung von Tiegeln, Muffeln u. dergl. mittels kleinstückiger Widerstandsmasse. 12. 7. 03.

Damit die Wärmeentwicklung hauptsächlich in unmittelbarer Nähe des zu erhitzenden Körpers stattfinde, werden längs seiner Oberfläche geeignet geformte Körper geringeren Widerstandes in die Masse eingebettet.

Klasse 21h, Nr. 153295, **Gabreau,** Paul, **Paris.** Verfahren zur elektrischen Schmelzung von Materialien durch einen oder mehrere den Schmelztiegel spiralförmig bestreichende elektrische Lichtbogen. 30. 8. 02.

Der Tiegel, der von außen durch die Lichtbögen erhitzt wird, oder die Lichtbögen selbst drehen sich um die Tiegelachse und bewegen sich außerdem senkrecht auf und ab, wodurch eine sehr gleichförmige Erhitzung erzielt wird.

XIV. Verschiedenes.

Klasse 75, Nr. 57118, **Léon**, G., **Paris.** Apparat zur Darstellung wasserfreier und von rauchender Schwefelsäure mittels Elektrolyse. 10. 6. 90.

Das Wasser der englischen Schwefelsäure soll durch Elektrolyse entfernt werden. Um die Zersetzung der Schwefelsäure selbst zu vermeiden, werden sehr große gekühlte Platinelektroden verwendet, die sich nahe gegenüberstehen. Die Kathode ist hohl und wird von Wasser durchströmt, während die Anode *D* (Fig. 113) als Rinne mit Löchern *E* am Boden ausgebildet ist.

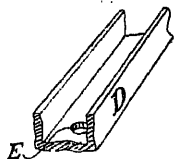



Fig. 113.

Klasse 40, Nr. 66177, **Krieg**, Dr. M., **Magdeburg.** Verfahren zur Gewinnung von metallisch reinem Wolfram unter teilweiser Benutzung des durch Patent Nr. 40354 geschützten Verfahrens. 27. 9. 91.

Zunächst werden nach Patent Nr. 40354 (s. S. 143) Bogenlichtelektroden aus Wolframmineralien und Retortenkohle hergestellt. Durch diese wird in einer Chlorgasatmosphäre ein starker elektrischer Strom geleitet. Man erhält Wolframchloride, aus denen durch kochende konzentrierte Salzsäure Wolframsäureanhydrid abgeschieden wird. Dieses wird ausgewaschen, wieder mit Kohle zu Elektroden geformt und in verschlossenen Gefäßen mit hochgespannter Elektrizität behandelt, wobei Wolframmetall erhalten wird.

Klasse 40, Nr. 67973, **Siemens & Halske, Berlin.** Elektrolytische Gewinnung von Antimon und Arsen. 29. 6. 92.

Die natürlichen oder künstlichen Sulfide des Antimons und Arsens werden in Sulfhydraten unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst und nur in den Kathodenabteilungen der Elektrolyse unterworfen. Hierbei scheiden sich Antimon oder Arsen an den Kathoden ab, während gleichzeitig das Sulfhydrat zu neuen Extraktionen wiederhergestellt wird. An der Anode wird ein Nebenprozeß eingeleitet, der unter Verwendung des bei der Extraktion entweichenden Schwefelwasserstoffes die Gewinnung fremder Metalle und Erze (Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismut, Nickel, Kobalt, Zink) ermöglicht.

Klasse 12, Nr. 76629, **Acheson**, E. G., **Monongahela City.** Verfahren zur Darstellung einer kristallinischen Kohlenstoffsiliciumverbindung. 16. 10. 92.

Kohlenstoffhaltiges Material (Koks) wird mit Kieselsäure oder einem Silikat (von Tonerde, Kalk) gemischt und, zweckmäßig unter Zusatz eines Flußmittels, im elektrischen Ofen hoch erhitzt. Zur Verringerung des Widerstandes empfiehlt es sich, einen Kern aus

Graphit zwischen die in die Masse eingebetteten Elektroden zu bringen. Das Produkt („Carborundum") ist anscheinend SiC.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 85197 (s. u.).

Klasse 40, Nr. 82282, **Moissan**, H., **Paris**. Verfahren zur Darstellung von geschmolzenem Titan. 12. 2. 95.

Ein Gemisch von Titansäure und Kohle wird durch den elektrischen Lichtbogen erhitzt. Die Temperatur wird dabei so hoch gehalten, daß Titannitrid (TiN_2) nicht entstehen kann.

Klasse 75, Nr. 83526, **Peuchen**, St. C., und **Clarke**, P., **Toronto**. Apparat zur elektrolytischen Konzentration von Flüssigkeiten, insbesondere von Schwefelsäure. 20. 12. 93.

Eine geneigte Rinne, die von der zu konzentrierenden Flüssigkeit ununterbrochen durchflossen wird, bildet die eine Elektrode; die zweite ist entsprechend geformt und isoliert in der Rinne angebracht.

Vgl. Patent Nr. 57118 (S. 162).

Klasse 12, Nr. 85021, **Haßlacher**, F., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur Umwandlung von natürlichem Schmirgel in eisen- und wasserfreien Korund. 30. 11. 94.

Gewöhnlicher Schmirgel wird mit Kohle in einem elektrischen Ofen mittels Wechselstrom geschmolzen. Dabei wird das vorhandene Eisenoxyd reduziert und der Schmirgel in eine Schlacke von wasserfreiem Korund verwandelt.

Klasse 12, Nr. 85197, **Acheson**, E. G., **Monongahela City**. Verfahren zur Darstellung einer kristallinischen Kohlenstoffsiliciumverbindung (Zusatz zum Patent Nr. 76629). 27. 6. 94.

Das Verfahren nach Patent Nr. 76629 zur Darstellung von Carborundum (Kohlenstoffsilicium) wird dadurch verbessert, daß in die Ofenbeschickung ein gutleitender Kern aus Kohlenstückchen eingelagert wird. Der Strom geht dann hauptsächlich durch diesen Kern, der die Beschickung durch Strahlung erhitzt. Das Carborundum wird auf diese Weise der Hauptmenge nach kristallinisch erhalten.

Klasse 75, Nr. 86977, **Askenasy**, Dr. P., **Marly le Grand**. Verfahren zum Reinigen konzentrierter Schwefelsäure durch Elektrolyse. 16. 7. 95.

Die konzentrierte Schwefelsäure wird eine Zeitlang elektrolysiert, wobei an der Anode Ozon entsteht, das die organischen Stoffe verbrennt und Salzsäure zu Chlor oxydiert, während an der Kathode Schwefel und Schwefelwasserstoff abgeschieden werden, durch welche

die Stickoxyde reduziert und die Metalle als Sulfide gefällt werden. Die Elektroden bestehen aus Blei.

Klasse 12, Nr. 93308, **Gin & Leleux, Paris.** Verfahren zur Herstellung künstlicher Rubine. 16. 8. 96.

Man verdampft eine Mischung von Tonerde und Chromsesquioxyd im elektrischen Ofen und führt die Dämpfe zusammen mit feuchter Luft und Chlorwasserstoffsäure in eine Kondensationskammer, wo sich künstliche Rubine niederschlagen.

Klasse 12, Nr. 98008, **Coehn**, Dr. A., **Göttingen.** Elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Körpern. 13. 3. 96.

Bei der Elektrolyse von Lösungen, die an der Anode Sauerstoff geben, geht Kohlenstoff in Lösung, wenn Anoden aus Kohle verwendet werden. Dieser Kohlenstoff schlägt sich elektrolytisch auf der Kathode nieder. Als Elektrolyt dient mehr oder weniger stark verdünnte Schwefelsäure.

Klasse 40, Nr. 99128, **Dill**, B., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Phosphormetallen. 29. 10. 97.

Ein Bad aus Phosphorsäure oder konzentrierten Lösungen saurer Phosphate wird mit einer Kohleelektrode und einer kleineren aus dem zu legierenden Metall bestehenden Elektrode elektrolysiert. Das Metall verbindet sich dabei mit Phosphor und das gebildete Phosphid schmilzt von der Elektrode ab.

Klasse 40, Nr. 101326, **Liebmann**, Dr. L., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur Darstellung von Beryllium. 9. 2. 98.

Berylliumverbindungen, z. B. Beryllerde oder Chrysoberyll, werden in Gegenwart einer Fluorverbindung, z. B. von Fluorcalcium, und zweckmäßig auch einer Halogenverbindung der Alkalien oder Erdalkalien durch den elektrischen Strom auf Weißglut erhitzt, wobei an der Kathode Beryllium abgeschieden wird.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 104632.

Klasse 40, Nr. 104632, **Liebmann**, Dr. L., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur Darstellung von Beryllium (Zusatz zum Patent Nr. 101326). 1. 12. 98.

Der Mischung nach dem Hauptpatent werden andere Metalle (Kupfer, Silber, Zink) oder Verbindungen derselben zugesetzt, so daß zunächst Berylliumlegierungen und nach Entfernung des fremden Metalls reines Beryllium dargestellt wird.

Klasse 40, Nr. 105834, **Meyer,** M., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur Darstellung von Phosphormetallen, insbesondere von solchen mit hohem Phosphorgehalt. 5. 7. 98.

Die Phosphorverbindungen werden mit dem zu legierenden Metall (-Oxyd) im elektrischen Ofen zwischen Elektroden aus Carborundum, Calciumcarbid, Magneteisen oder Ferrosilicium erhitzt. Bei Verwendung von Gleichstrom erfolgt die Reduktion elektrolytisch, doch wird zur Aufrechterhaltung einer reduzierenden Atmosphäre Kohle zugesetzt. Verwendet man Wechselstrom, so muß die Kohle als Reduktionsmittel dienen.

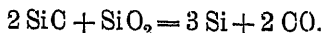
Vgl. Patent Nr. 99128 (auf vor. S.).

Klasse 40, Nr. 107525, **Zürn,** F., **Berlin.** Verfahren zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege. 15. 12. 98.

Die Erze werden als Elektroden in einem Bade aus kohlensaurem und carbaminsaurem Ammoniak der Einwirkung eines Wechselstromes unterworfen. Das Platin wird dadurch in verschiedene lösliche und unlösliche kohlensaure Salze übergeführt, die dann in Platinschwamm verwandelt oder sonstwie weiter verarbeitet werden können.

Klasse 12, Nr. 108817, **Scheid,** Dr. B., **Frankfurt a. M.-Bockenheim.** Verfahren zur Darstellung von metallischem Silicium. 1. 3. 99.

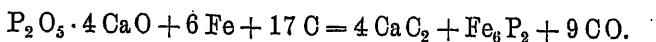
Ein Gemisch von Siliciumcarbid (Carborundum) und Kieselsäure (sauren oder neutralen Silikaten der Alkalien, Erdalkalien oder von Eisen) wird elektrisch oder sonstwie auf hohe Temperatur erhitzt:

$$2\,SiC + SiO_2 = 3\,Si + 2\,CO.$$

Das so erhaltene Silicium bildet Knollen, Brocken oder Blöcke.

Vgl. Patent Nr. 112800 (s. u.).

Klasse 12, Nr. 111639, **Wieczorek,** A., **Berlin.** Verfahren zur Herstellung von Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken. 2. 2. 98.

Kohle und phosphorsäurehaltige Schlacken, z. B. Thomasschlacke, werden im elektrischen Ofen erhitzt, wobei sich Carbid und Phosphoreisen bildet:

$$P_2O_5 \cdot 4\,CaO + 6\,Fe + 17\,C = 4\,CaC_2 + Fe_6P_2 + 9\,CO.$$

Klasse 12i, Nr. 112800, **Scheid,** Dr. B., **Frankfurt a. M.** Verfahren zur Darstellung von kristallisiertem Silicium. 8. 8. 99.

Zu der nach der Gleichung $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$ zusammengesetzten Mischung setzt man noch, 5 bis 30 Proz. des Gewichts der Kieselsäure, saures, neutrales oder basisches Silikat, z. B. mischt man 60 kg Quarz, 24 kg Kohle und 3 bis 18 kg Natronwasserglas der Formel $Na_2Si_3O_7$. Es entsteht fast reines Silicium, das insbesondere frei ist von Siliciumcarbid.

Vgl. Patent Nr. 108817 (s. ob.).

Klasse 12i, Nr. 121221, **Engels, W., Essen.** Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. 21. 9. 98.

Kohlensäure oder kohlensäurehaltiges Gas wird in eisernen, nach außen mit schlechten Wärmeleitern umhüllten Rohren über elektrisch glühend gemachte Kohle geleitet. Der Vorteil soll in der Lokalisierung der Wärme, in der Kontinuierlichkeit des Prozesses und in der Anwendbarkeit eiserner anstatt feuerfester Retorten liegen.

Klasse 12i, Nr. 123692, **Rudolphs**, J., und **Härdén, Stockholm.** Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme. 28. 2. 00.

Kohle wird gleichzeitig mit niedrig gespanntem Gleich- oder Wechselstrom (130 bis 150 Volt, 25 bis 100 Wechsel) und mit hochgespanntem Wechselstrom (50000 Wechsel/Sekunde) behandelt. Durch die gleichzeitige Behandlung mit der zweiten Stromart wird der Übergang der Kohle in die allotrope Modifikation des Graphits bedeutend beschleunigt, eine Erscheinung, die analog schon beim Phosphor beobachtet worden ist. Das Verfahren gestattet außerdem, größere Stücke als bisher in Graphit zu verwandeln.

Klasse 12b, Nr. 124509, **Schwerin**, Graf B., **Wildenhoff.** Verfahren zur Entwässerung von mineralischen, pflanzlichen und tierischen Stoffen. 4. 4. 00.

Die zu entwässernden breiförmigen Stoffe (Torf, Rübenschnitzel, Fleischbrei u. dergl.) werden in unmittelbare Berührung mit den Elektroden gebracht. Hierbei ist Sorge zu tragen, daß durch die Entwässerung keine Lücken entstehen, z. B. durch Anordnung einer belasteten Säule mit durchlässigem Boden als negativem Pol.

Für Torf eignet sich eine Stromstärke von 7 Amp./qdm.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 124510.

Klasse 12b, Nr. 124510, **Schwerin**, Graf B., **Wildenhoff.** Apparat zur Ausführung des durch Patent Nr. 124509 geschützten Verfahrens zur Entwässerung bezw. Entsäftung

von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen (Zusatz zum Patent Nr. 124509). 30. 5. 00.

Das Gut wird zwischen zwei konzentrisch ineinander gesteckten zylindrischen Elektroden, von denen mindestens die negative durchlässig gestaltet ist, mittels Schnecke hindurchgeführt.

Um ein Trockenwerden am positiven Pol zu verhindern, wird das Gut wiederholt vom negativen nach dem positiven Pol und umgekehrt abgelenkt.

Klasse 12i, Nr. 125207, **Frank**, Dr. A. R., **Charlottenburg.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. 2. 7. 99.

Die Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von Natriumbisulfit ist sehr gering, was auf der Wiederzersetzung des entstandenen Hydrosulfits durch die Luft oder den Strom selbst beruht. Nach der Erfindung werden als Ausgangsmaterial schwefligsaure Salze der alkalischen Erden oder des Magnesiums, z. B. Calciumbisulfit, angewendet. Die Hydrosulfite dieser Metalle sind unlöslich oder schwer löslich, fallen daher bei der Elektrolyse aus und werden so gegen Wiederzersetzung geschützt.

Als Elektrolyt dient z. B. eine Lösung, die 55 g SO_2 in Form von $CaH_2S_2O_6$ im Liter enthält. Durch einen Strom von 2 Amp. werden in 8 Stunden 37,5 Proz. in Hydrosulfit verwandelt, entsprechend einer Stromausbeute von 63,3 Proz.

Vgl. Patent Nr. 129861 a. folg. S.

Klasse 40a, Nr. 126839, **Merck**, E., **Darmstadt.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. 2. 12. 00.

Eine heiße Lösung von Eisenchlorür wird unter Bewegung des Elektrolyten und der Kathode elektrolysiert. Man erhält so Eisenplatten von erheblicher Stärke.

Klasse 12i, Nr. 127985, **Friedländer**, Dr. A., **Taborze.** Verfahren zur Darstellung und Konzentration von Schwefelsäure. 22. 7. 99.

Verdünnte Schwefelsäure wird in geteilten Zellen elektrolysiert und in die Anodenräume schweflige Säure geleitet. Neu ist die vollständige Abdichtung der Kathoden- von den Anodenräumen, wodurch das Eindringen von schwefliger Säure in den Kathodenraum und die Reduktion zu Schwefel vermieden wird.

Klasse 12i, Nr. 129861, **Frank**, Dr. Albert, **Charlottenburg**. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. 2. 7. 99.

Die schlechte Ausbeute bei der Elektrolyse von Bisulfiten soll daher rühren, daß die freie hydroschweflige Säure durch den Strom zersetzt wird, während die Salze beständiger sind.

Die Kathodenflüssigkeit soll daher möglichst auf der Zusammensetzung $NaHSO_3$ erhalten werden, weshalb als Anodenlösung ein Alkali oder eine Lösung, die ein basisches Ion wandern läßt, benutzt wird. Zum Beispiel wird im Kathodenraum Bisulfit mit 33,7 g i. l, im Anodenraum Kochsalzlösung vom spez. Gew. 1,042 verwendet. Die Stromausbeute ist 89,3 Proz.

Vgl. Patent Nr. 125 207 a. vor. S.

Klasse 40a, Nr. 134734, **Swinburne**, James, **London**. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse. 18. 6. 98.

Das Schwefelerz wird in ein hoch erhitztes geschmolzenes Bad aus dem Chlorid eines schweren Metalles gebracht und dies Bad der Elektrolyse unterworfen. Das abgeschiedene Chlor scheidet den Schwefel ab unter Bildung eines Metallchlorids, und der abdestillierende Schwefel wird kondensiert.

Klasse 12i, Nr. 141452, **Peter Spence & Sons Ltd.** und **Knecht**, Dr. E., **Manchester**. Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten. 21. 5. 02.

Schweflige Säure oder ein saures Sulfit wird in wässeriger Lösung mit einem Titansesquioxydsalz zusammengebracht und die erhaltene Flüssigkeit, um die entstandene hydroschweflige Säure haltbar zu machen, sofort mit Alkali neutralisiert oder alkalisch gemacht. Bei Verwendung von Titansesquichlorid kann dieses zu wiederholter Verwendung elektrolytisch regeneriert werden.

Klasse 12i, Nr. 150826, **Taylor**, Edward Randolph, **Penn-Jan**. Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff. 10. 12. 01.

Der Ofen hat in der Nähe der Sohle vier im Winkel von 90 Grad zueinander stehende Elektroden; die Stromrichtung kann gewechselt werden, um die Bildung von Dämmen zu verhüten. Der Schwefel wird durch Kanäle an den äußeren Elektrodenenden zugeführt, um diese zu kühlen. Durch andere Kanäle werden Kohlestücken auf die Elektroden geschüttet, um den Strom zu schließen.

Über dem Ofen erhebt sich ein mit Holzkohle gefüllter Dom, durch den die Schwefeldämpfe streichen. Durch die Anordnung soll die Wärme möglichst ausgenützt werden.

Klasse 12i, Nr. 150980, **Taylor**, Edward Randolph, **Penn-Jan.** Verfahren zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen. 10. 12. 01.

Schwefel und Kohle werden getrennt voneinander in die Heizzone des Ofens gebracht, und zwar so, daß der flüssige nichtleitende Schwefel von unten gegen die freiliegenden Elektroden tritt und diese so beim Ansteigen mehr oder weniger vollkommen umgibt, um dadurch den Lichtbogen zu regulieren.

Klasse 40b, Nr. 153619, **Gin**, Gustav, **Paris.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadin und dessen Legierungen. 5. 4. 03.

Der Elektrolyt ist geschmolzenes Fluorcalcium, dem ein leicht zersetzbares Fluorid, am besten des mit Vanadin zu legierenden Metalles, zugesetzt wird. Die Anoden bestehen aus einem innigen Gemisch von Vanadiumoxyd und Kohle, die Kathode ist ein Stahlblock. Für die Herstellung von Legierungen nimmt man eine Kathode aus dem geschmolzenen Metall, das mit Vanadium legiert werden soll.

Klasse 40a, Nr. 154691, **Elektrodon-Gesellschaft m. b. H., Berlin.** Verfahren nebst Vorrichtung zur Darstellung von schwer schmelzbaren oxydfreien Metallen, insbesondere der Metalle der seltenen Erden. 15. 2. 01.

Die Oxyde werden in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff fein verteilt mit überschüssigem Magnesium beispielsweise elektrisch auf Lichtbogentemperatur erhitzt. Der Apparat ist z. B. ein Porzellanrohr, in das die Masse eingefüllt und das an beiden Seiten durch die Elektroden, die den Strom zuführen, verschlossen wird.

Klasse 40a, Nr. 155548, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren zum Reinigen von Tantalmetall. 16. 10. 03.

Zwischen dem als Anode dienenden Rohmetall und einer Kathode aus reinem Tantal oder anderem Metall wird in einer indifferenten Atmosphäre oder im Vakuum ein Lichtbogen gebildet. Wahrscheinlich ist das Oxyd flüchtiger als das Metall selbst und verdampft daher vor diesem. Vielleicht findet auch elektrolytische oder thermische Zersetzung des Oxyds in Metall und Sauerstoff statt.

Klasse 12n, Nr. 156087, **Gin**, Gustave, **Paris.** Verfahren zur Darstellung von Ferrophosphor aus Kalkphosphat. 28. 5. 02.

Statt Kohle setzt man einer Mischung aus Calciumphosphat, Kieselsäure und Eisenoxyd (oder Eisen) Pyrit als Reduktionsmittel zu, wodurch ein Teil des Eisens gespart wird, und erhitzt im elektrischen Ofen mit 2 bis 3 Amp. auf das Quadratzentimeter der beweglichen Elektrode und 25 bis 30 Volt Spannung.

Klasse 12o, Nr. 157615, **Jüngst**, Eduard, und **Mewes**, Rudolf, **Berlin.** Verfahren zur Herstellung von Silicid-, Borid-, Aluminid- u. dergl. Verbindungen. 4. 2. 02.

Schwerflüssige Metallhalogenide werden mit solchen Metalloiden oder anderen Metallen, deren Halogenverbindungen leichter flüchtig sind als die angewendeten Metallhalogenide, und aus Halogen und Metalloid oder Metall durch direkte Vereinigung unter Wärmeentwicklung entstehen können, wie Silicium, Bor, Aluminium, Eisen, Chrom, Zinn, Phosphor, im elektrischen Ofen erhitzt.

Zweiter Teil.

Organische Elektrochemie.

Einleitung.

Die Anzahl der Patente ist in der organischen Elektrochemie erheblich kleiner als in der anorganischen; schon daraus geht hervor, daß in der organischen Technik die Elektrochemie eine viel geringere Rolle spielt als in der anorganischen. Der Grund hierfür liegt nicht etwa darin, daß der Verlauf bei elektrochemischen Prozessen weniger bekannt wäre als bei chemischen Prozessen; die Reduktion des Nitrobenzols z. B. ist besonders durch die Arbeiten von Haber (Zeitschr. f. Elektrochemie 97/98 S. 506 und 98/99 S. 77) sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung so durchsichtig geworden, wie es bei chemischen Prozessen nicht gerade häufig ist, und dennoch scheint dieselbe noch nirgends dauernd in technischem Maßstabe betrieben zu werden. Zum Teil sind daran die Preisverhältnisse der Materialien und des Stromes schuld, zum größeren Teil aber wohl der Umstand, daß die Herstellung einer brauchbaren und genügend einfachen und betriebssicheren Apparatur, die für den technischen Großbetrieb geeignet ist und deren Kosten nicht zu hoch sind, bisher für die meisten Verfahren nicht gelungen ist. Zu den Schwierigkeiten, die für eine organisch-chemische Apparatur oft schon erheblich sind, kommen hier noch die besonderen der elektrochemischen Apparatur hinzu: die Reaktion findet nicht gleichmäßig in der ganzen Masse statt, sondern nur an den Elektroden, und da die organischen Körper fast alle in dem technisch bequemsten und bestdissoziierenden Lösungsmittel, dem Wasser, schwer löslich sind, ist eine sehr energische Rührung notwendig, die besonders in der Nähe der Elektroden wirksam sein muß. Ferner ist meist die Anwendung von Diaphragmen erforderlich. Im Laboratorium läßt sich mit den bekannten Tonzylindern, in denen man mit einem Rührer sehr schön arbeiten kann, ganz gut auskommen. Aber in großen Ausführungen wird

bei diesen Tonzylindern die Oberfläche des Diaphragmas, die zur Vermeidung eines zu hohen Widerstandes groß sein muß, im Verhältnis zum Inhalt so ungünstig, daß diese für kleine Versuche so brauchbare Apparatur für die Technik wenig geeignet ist. Benutzt man aber parallelepipedische Tonkästen, bei denen die Entwicklung der Diaphragmenoberfläche günstiger ist, so erhalten die entstehenden Kathoden- und Anodenräume eine Gestaltung, bei welcher sich eine energische Rührung nur sehr schwer erreichen läßt. So sind für die meisten der organisch-elektrochemischen Prozesse, wenn sie theoretisch auch recht brauchbar aussehen, in der Großindustrie die technischen und mechanischen Schwierigkeiten doch erheblich größer, als man in der ersten Freude am Neuen sich eingestehen wollte, so daß die meisten Verfahren, namentlich aber solche, wie die Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin, denen ein einfaches, billiges und vollkommen durchgearbeitetes chemisches Verfahren im Wege steht, wenig Aussicht auf technische Verwertung haben.

Im folgenden sind in den ersten drei Gruppen die Reduktionsprodukte des Nitrobenzols zusammengestellt:

1. Gruppe: Anilin und Derivate.
2. Gruppe: Benzidin nebst seinen Zwischenprodukten.
3. Gruppe: Para-Aminophenol und Derivate.

Der Rest ist in folgende drei Gruppen verteilt:

4. Gruppe: Farbstoffe und deren Zwischenprodukte.
5. Gruppe: Pharmazeutische Körper.
6. Gruppe: Verschiedenes.

Innerhalb dieser Gruppen werden zusammengehörige Patente (z. B. solche über elektrolytische Oxydationen) auch hintereinander besprochen; im übrigen aber ist nach der Nummerfolge geordnet.

I. Anilin.

Klasse 22, Nr. 21131, **Kendall**, E. D., **Brooklyn** (New York). Apparat zur Herstellung von Anilin und Toluidin. — Vom 25. Januar 82 ab. — Erloschen März 84.

Nitrobenzol wird im Gemisch mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure durch eine auf- und abwärts schwingende negative Elektrode, die das Nitrobenzol in der Säure emulgieren soll, elektrolytisch reduziert. Dabei ist die negative Elektrode mit einem Überzug aus Tuch versehen, welcher die Emulsion begünstigen soll.

Der Apparat wird den beabsichtigten Erfolg wohl nicht erreicht haben.

Klasse 12q, Nr. 116942, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern. — Vom 24. Mai 99 ab.

Bei der Reduktion von Nitrobenzol können eine ganze Anzahl von Produkten gebildet werden: Anilin, Benzidin, Azoxybenzol, Azobenzol, p-Amidophenol, Chloranilin und noch andere. Nach dem vorliegenden Patent wurde nun gefunden, daß sich die Reduktion nur in einer bestimmten Richtung vollzieht, wenn man der Lösung ein Zinnsalz zusetzt oder die elektrolytische Reduktion an einer Zinn-Elektrode vor sich gehen läßt. Dann bildet sich nur Anilin, ohne daß die oben angeführten Körper daneben entständen. Während der Elektrolyse geht fortwährend Zinn in Lösung und scheidet sich wieder aus; am Ende der Elektrolyse enthält der Elektrolyt neben der zur elektrolytischen Leitung nötigen Säure nur das Salz der Base, aber kein Zinn. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es mit hohen Stromdichten zu arbeiten gestattet, bis zu 18 Amp./qdm, so daß ein verhältnismäßig kleiner Apparat große Arbeit zu leisten vermag. Bei der im Beispiel angegebenen hohen Spannung von 6,5 Volt ist eine Kühlung sehr notwendig; durch energische Rührung muß für eine gute Emulsion des Nitrokörpers gesorgt werden; die Ausbeute an Anilinsalz wird als nahezu der Theorie entsprechend angegeben.

Klasse 12q, Nr. 121835, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Reduktion von Azokörpern (Zusatz zum Patent Nr. 116942). — Vom 27. März 1900.

Dieses Patent wendet das Verfahren des Patentes Nr. 116942 auf die Reduktion von Azokörpern zu Aminen an; auch hier werden durch den Zusatz von Zinn dieselben Vorteile erzielt wie dort. Als Beispiel ist beschrieben: Die Reduktion des Paraamidoazobenzols zu Paraphenylendiamin und die Reduktion von Orange II zu Amido-β-Naphtol.

Klasse 12q, Nr. 117007, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. — Vom 10. April 1900 ab.

Das Patent schließt sich an Nr. 116942 eng an; es schützt die elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern unter Zusatz von Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- oder Quecksilbersalzen oder von diesen Metallen selbst in möglichst fein verteilter Form. Während der Reduktion wird entweder das Metall fortwährend abgeschieden und löst sich dann wieder (z. B. Kupfer), oder es geht stets von einem Wertigkeitszustand (Fe^{III}) in einen anderen (Fe^{II}) über und wieder zurück.

Hierzu ist zu bemerken, daß K. Elbs schon früher (Chemiker-Zeitung 1893, S. 209 und Ztschr. f. Elektrochemie 95/96, S. 474) gefunden hatte, daß die Reduktion an Blei- und Zink-Elektroden leichter bis zum Amin geht, als an solchen aus Platin.

Als Beispiel wird beschrieben: Die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin unter Zusatz von Kupferchlorür, bei Gegenwart von Kupferpulver, und mit Zusatz von Eisenchlorür.

Klasse 12q, Nr. 123813, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn. — Vom 30. März 1900.

Das vorliegende Patent schützt ein Verfahren zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern, bei dem man zunächst in saurer Lösung die Reduktion mit einem solchen Überschuß von Zinn ausführt, daß in der entstehenden Lösung neben dem Salz der Base vorwiegend Zinnchlorür und möglichst wenig Zinnchlorid vorhanden ist. Aus einer solchen Lösung läßt sich dann nach diesem Patent das Zinn mit viel höherer Stromausbeute als aus einer Zinnchloridlösung regenerieren; auch bietet das Verfahren den Vorteil, daß man konzentriert arbeiten kann, weil die Zinnchlorür-Doppelverbindungen in der Regel leichter löslich sind als die Chlorzink-Doppelsalze. Als Beispiel wird beschrieben: Die Reduktion des salzsauren p-Amidoazobenzols zu p-Phenylendiamin, wobei zuerst mit einem Über-

schuß von Zinn in salzsaurer Lösung reduziert und dann aus der Zinnchlorürlösung das Zinn elektrolytisch mit 18 Amp./qdm abgeschieden wird.

Klasse 12 q, Nr. 130742, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. — Vom 15. Mai 1901.

Während man früher die Erfahrung gemacht hatte, daß mit wenigen Ausnahmen die Reduktion von Nitrokörpern in alkalischer Lösung oder Suspension zu Azoxykörpern, Azoverbindungen und Benzidinen, nicht aber zum Amin führte, wird in diesem Patent angegeben, daß man auch in alkalischer oder alkalisalzhaltiger Suspension oder Lösung die Nitrokörper zu Aminen reduzieren kann, wenn man an einer Kupferkathode und unter Zusatz von Kupferpulver arbeitet.

In alkalischer Suspension zu arbeiten, bietet den großen Vorteil, daß man die Apparatur in Eisen herstellen kann; da man in diesem Materiale leicht auch schwierigere Apparaturen technisch zuverlässig bauen kann und da die Zementdiaphragmen in alkalischer Flüssigkeit brauchbar sind, so ist mit einem solchen Verfahren noch am ehesten ein Erfolg zu erwarten. Auch ist die Isolation der Basen, die hier direkt mit Dampf abgeblasen werden können, besonders einfach, und es wäre theoretisch möglich, die Reduktion des Nitrokörpers mit einer Zersetzung von Kochsalz unter Gewinnung von Chlor und Alkali zu verbinden, wenn es gelingt, einen Apparat zu konstruieren, der für ein so kompliziertes Verfahren geeignet ist.

Als Beispiel werden beschrieben: Reduktion des Nitrobenzols, des o-Nitrotoluols, des m-Nitranilins und des α-Nitronaphtalins.

Klasse 12 q, Nr. 131404, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. — Vom 1. August 1901.

Dieses Zusatzpatent zum vorherbesprochenen (Nr. 130 742) führt aus, daß man dieselben Resultate wie nach dem Hauptpatent erhält an Kathoden aus beliebigen Metallen, wenn man dafür sorgt, daß der Elektrolyt genügende Mengen von Kupferpulver oder auch Kupfersalzen enthält.

Beschrieben werden vier verschiedene Reduktionen von Nitrobenzol zu Anilin, bei Gegenwart von Kupferpulver an Platinkathode, an Zinnkathode mit Kupferpulver, an Kupferkathode mit Kupferchlorür, an Nickelkathode mit Kupfersulfat, alle Reduktionen in alkalisch reagierender Alkalisalzlösung.

II. Benzidin und seine Zwischenprodukte.

Klasse 12, Nr. 79731, **Straub**, Eugen, **Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Hydrazoverbindungen durch elektrolytische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe. — Vom 24. Mai 1894. — Erloschen September 97.

Im vorliegenden Patent wird angegeben, daß die schlechten Ausbeuten von Elbs (Chemiker-Ztg. 1893, S. 209) und Haeußermann (Chemiker-Ztg. 1893, S. 129 u. 209) bei der Reduktion von Nitrobenzol zu Hydrazobenzol dadurch bis auf 90 Proz. erhöht werden können, daß man erstens dafür sorgt, daß die sich bildenden Zwischenprodukte (Azoxybenzol und Azobenzol) stets vollständig im Elektrolyten gelöst sind und daß man ferner als Elektrolyten nicht Natronlauge, sondern Kalilauge benutzt.

Um die erstere Forderung durchzuführen, müssen erhebliche Mengen von Alkohol verwendet werden, was bei einem elektrolytischen Verfahren stets große Nachteile hat; und ob die erheblich teurere Kalilauge einer ebenso reinen Natronlauge gegenüber genügend große Vorteile bringt, ist zweifelhaft.

Klasse 12, Nr. 94736, **Kellner**, Dr. C., **Wien** und **Hallein.** Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen auf elektrolytisch-chemischem Wege. — Vom 11. Februar 1896 ab.

Das Patent schützt einen Kreisprozeß, bei welchem in einer Abteilung eines elektrolytischen Apparates ein Alkalimetall an einem Quecksilberpol niedergeschlagen und so Alkaliamalgam erzeugt wird, während gleichzeitig in einer anderen Abteilung das in der ersten Abteilung vorher gebildete Alkaliamalgam mit einer wasserhaltigen Lösung bei Gegenwart des zu reduzierenden Nitrokörpers zersetzt wird; hierbei reduziert der entstehende Wasserstoff den Nitrokörper, aus dem in der alkalischen Lösung Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper entstehen. Die Geschwindigkeit der Amalgamzersetzung wird durch eine Nebenelektrode mit Widerstand reguliert. Das Verfahren gestattet also die Gewinnung von Chlor und Ätzalkali neben der Benutzung des sonst verloren gehenden Wasserstoffes zur Reduktion von Nitro- zu Hydrazokörpern.

Klasse 12, Nr. 100233, **Anilinöl-Fabrik A. Wülfing, Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von m-Diamidohydrazobenzol. — Vom 4. Januar 1898. — Erloschen Mai 01.

Während man auf chemischem Wege bisher aus m-Nitranilin kein m-Diamidohydrazobenzol erhalten konnte, gelingt diese Reduk-

tion elektrochemisch sehr leicht und glatt mit einer Ausbeute von über 80 Proz.; das so erhaltene m-Diamidohydrazobenzol geht durch Umlagerung mit Säure dann in das m-Diamidobenzidin (Schmelzpunkt 166 Grad) über. Im Beispiel wird als Elektrolyt eine Lösung von Natriumacetat in 60prozentigem Alkohol angewendet.

Klasse 12, Nr. 100234, **Anilinöl-Fabrik A. Wülfing, Elberfeld.** Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Azo- und Hydrazoverbindungen. — Vom 4. Januar 1898. — Erloschen Mai 01.

Bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrokörpern zu Azo- und Hydrazokörpern wurde bisher die Leitfähigkeit in der negativen Zelle durch Zusatz von Ätznatron oder Ätzkali auf die gewünschte Höhe gebracht. Die stark alkalische Reaktion dieser Lösungen griff aber die gewöhnlichen Diaphragmen sehr an und störte auch oft durch Nebenreaktionen, z. B. bei der Reduktion der Nitrophenoläther. Das vorliegende Patent schützt die Verwendung von Alkalisalzen organischer Säuren, gelöst in wässerigen Alkoholen oder Ketonen an Stelle des freien Alkalis. Durch die Einwirkung des Stromes entsteht zwar bald auch freies Alkali, aber seine Konzentration wächst erst mit dem Fortschreiten des Prozesses langsam an und stört dann bei der Reduktion nicht mehr so stark. Als besonderer Vorteil wird angegeben, daß man hierbei mit sehr hohen Stromdichten arbeiten und die alkoholische Lösung sieden lassen kann ohne Nachteile für die Diaphragmen. Als Beispiele werden beschrieben: Die Reduktion von o-Nitrotoluol zu o-Hydrazotoluol, von p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol und von o-Nitroanisol zu o-Hydrazoanisol, wobei anfangs mit Stromdichten bis 16 Amp./qdm, am Schluß mit 2 Amp./qdm gearbeitet wurde in alkoholischer Lösung, die nicht gerührt zu werden brauchte.

Klasse 12, Nr. 108427, **Anilinöl-Fabrik A. Wülfing, Elberfeld.** Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolkarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern (Zusatz zum Patent Nr. 100234). — Vom 21. Oktober 1898. — Erloschen Mai 01.

Während sich nach dem Patent Nr. 100234 die drei Nitrophenole, das o- und p-Nitranilin nicht in die entsprechenden Hydrazokörper überführen lassen, werden in diesem Patent Beispiele dafür angeführt, daß die Halogennitrobenzole, die Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolkarbonsäuren nach dem Verfahren des Patentes Nr. 100234 wieder die gewünschten Hydrazokörper geben.

Klasse 12, Nr. 116871, **Chemische Fabriken vorm. Weiler, Ter Meer, Ürdingen a. Rh.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Vom 28. März 1899. — Erloschen Juli 02.

Das Patent schützt ein Verfahren, bei welchem aus dem Nitrokörper zuerst auf einem beliebigen chemischen oder elektrochemischen Wege Azokörper gebildet werden, die darauf, in stark saurer Lösung elektrolytisch weiter reduziert, die entsprechenden Benzidine geben. Die Erfinderin gibt an, daß es bei richtigem Verhältnis der Reduktionsgeschwindigkeit, die der Stromstärke proportional ist, zu der Umlagerungsgeschwindigkeit, die der Säurekonzentration proportional ist, möglich sein soll, die unerwünschte Diphenylinumlagerung zu vermeiden und daher bessere Ausbeuten an Benzidin zu erzielen.

Eine Nachprüfung dieser Angabe wäre erwünscht.

Klasse 12q, Nr. 116467, **Löb**, Dr. Walter, **Bonn.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Vom 31. Mai 1900.

Im Patent Nr. 116871 wird ein Verfahren für Benzidin geschützt, bei dem bis zum Azobenzol alkalisch, dann weiter sauer elektrolytisch reduziert wird; in dem vorliegenden Patent wird nur bis zum Azoxybenzol alkalisch und dann weiter sauer reduziert. Das Azoxybenzol kann nun elektrolytisch sehr gut durch Reduktion einer alkalisch wässerigen Suspension von Nitrobenzol dargestellt werden, mit besserer Ausbeute und besonders auch mit erheblich höherer Stromdichte als das Azobenzol. Als Elektroden sollen dabei solche Metalle verwendet werden, deren Oxyde in Alkali nicht löslich sind, wie Eisen, Nickel, Quecksilber usw. Bei der weiteren Reduktion des Azoxybenzols in saurer Lösung zum Benzidin muß gekühlt werden, so daß im Bade eine Temperatur von 20 Grad nicht überschritten wird, um die Diphenylinbildung zurückzudrängen. Als Beispiel wird beschrieben: Die Reduktion von Nitrobenzol, suspendiert in 2 bis 4prozentiger Natronlauge mit 10 Amp./qdm bei 80 bis 100 Grad C. bis zum Azoxybenzol, darauf nach dem Ansäuern mit 40prozentiger Schwefelsäure weiter bis zum Benzidinsulfat. Ebenso wird o-Nitrotoluol zu Tolidinsulfat reduziert.

Klasse 12q, Nr. 121899, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. — Vom 24. November 1899.

Während es bisher bei der Reduktion von Nitrokörpern in alkalischer Lösung für notwendig gehalten wurde, das Ausgangsprodukt möglichst vollständig in Lösung zu halten (Haeußermann, Chemiker-Ztg. 1893, S. 129; Patentschrift Nr. 79731), um eine gute Reduktion zu erzielen, findet das vorliegende Patent, daß man sehr gut in einer wässerigen alkalischen Emulsion arbeiten kann, wenn man dem Elektrolyten Salze solcher Schwermetalle zusetzt, deren Oxyde in wässerigem Alkali löslich sind, z. B. Zink, Zinn, Blei usw. Man spart so das organische Lösungsmittel, ein für ein elektrochemisches Verfahren technisch sehr wichtiger Punkt, und kann trotzdem bei hoher Stromdichte sehr gute Stromausbeuten erzielen.

Ob aber die Ausbeute und der Reinheitsgrad der Hydrazokörper gut bleibt, wenn man, wie im Patent angegeben, als Elektrolyt im positiven Raum Kochsalz verwendet und Chlor als Nebenprodukt erzeugt, muß erst erwiesen werden.

Klasse 12q, Nr. 121900, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen (Zusatz zum Patent Nr. 121899). — Vom 1. Dezember 1899.

Dieses Zusatzpatent schützt für die Reduktion von Nitrokörpern zu Azo- und Hydrazoverbindungen die Verwendung solcher Kathoden, deren Oxyde in Alkali löslich sind, wie Blei, Zink usw.; hierbei werden dieselben Vorteile wie durch das Verfahren des Hauptpatentes erzielt.

Klasse 12q, Nr. 122046, **Löb,** Dr. Walter, **Bonn.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen (Zusatz zum Patent Nr. 116467). — Vom 16. November 1900.

Beim Verfahren des Patentes Nr. 116467 zeigte sich der Übelstand, daß die Stromausbeuten der zweiten, sauren Phase der Reduktion mäßig waren; es wurde nun gefunden, daß ein Zusatz von Zinnsalzen (s. Patent Nr. 116942) eine erheblich höhere Stromdichte bei guter Stromausbeute gestattet. Man kann dann auch mit Vorteil Salzsäure statt Schwefelsäure als Elektrolyten benutzen und vermeidet dadurch im Bade selbst das Auftreten des sehr schwer löslichen Benzidinsulfates; das dafür gebildete Benzidinchlorhydrat ist in heißem Wasser gut löslich und läßt sich leicht aus dem Bade entfernen. Im Beispiel wird zu dem nach Patent Nr. 116467 fertig gebildeten Azoxybenzol konzentrierte Salzsäure mit 0,5 bis 1,5 Proz. Zinnchlorür gegeben bis zur stark sauren Reaktion und dann bei 45 bis 50 Grad C. weiter reduziert bis zur vollständigen Reduktion zum Benzidinchlorhydrat.

Klasse 12q, Nr. 127727, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main.** Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege. — Vom 22. Juni 1900.

Bei allen Verfahren, Azoxykörper aus Nitrokörpern darzustellen, hatte man bisher ein Diaphragma angewendet; im vorliegenden Patent wird angegeben, daß man diese Reduktion in wässerig-alkalischer Suspension mit guter Stromausbeute in einem Apparate ohne Diaphragma ausführen kann. Zweckmäßig macht man die positive Elektrode erheblich kleiner als die negative Elektrode. Als Material für die Reduktions-Elektrode wird Nickel angegeben, als günstige Temperatur 80 Grad.

Es ist klar, daß durch den Wegfall des Diaphragmas die technische Brauchbarkeit der Apparatur erheblich erhöht wird, da sie dadurch einfacher, billiger und betriebssicherer wird.

Klasse 12q, Nr. 141535, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azobenzol. — Vom 28. März 1902.

Wie nach dem Patent Nr. 127727 das Azoxybenzol ohne Diaphragma erhalten werden kann, so stellt man nach dem vorliegenden Patent auch das Azobenzol durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol in einem Apparate ohne Diaphragma dar. Man muß in diesem Falle konzentriertere Lauge verwenden (z. B. Natronlauge von 40 bis 50 Grad Bé.) und bei höherer Temperatur arbeiten (105 bis 115 Grad). Das nach diesem Verfahren gewonnene Azobenzol enthält neben Spuren von Azoxybenzol und Anilin etwas Hydrazobenzol und kann leicht von der Alkalilauge getrennt werden, welche dann von neuem benutzt wird. Auch hier ist eine große Kathode sehr zweckmäßig.

III. Paraamidophenol.

Klasse 22, Nr. 75260, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Amidophenolen durch elektrolytische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen der Benzolreihe in schwefelsaurer Lösung. — Vom 7. Februar 1893. — Erloschen Juni 01.

Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur Darstellung von Amidophenolen und deren Derivaten, darin bestehend, daß man

Nitrokohlenwasserstoffe der Benzolreihe in einer Lösung in konzentrierter oder wenig verdünnter Schwefelsäure am negativen Pol der Einwirkung eines elektrischen Stromes unterwirft.“ Von Gattermann war diese interessante Reaktion entdeckt (Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 26, S. 1844, 2810; Ber. 27, S. 1927) und außer auf das Nitrobenzol auch auf viele seiner Derivate mit dem gleichen Erfolge angewendet worden. Nach der Patentbeschreibung wird der Nitrokörper in etwa 5 bis 10 Teilen einer Schwefelsäure von 75 bis 90 Proz. Gehalt gelöst und in einem mit Diaphragma versehenen Apparat an einer Metallelektrode, die von der heißen starken Schwefelsäure nicht angegriffen wird, elektrolytisch reduziert. Nach Beendigung der Reduktion scheidet die erkaltete Flüssigkeit meist ohne weiteres das Sulfat des p-Amidooxykörpers ab. Da alle Reaktionsprodukte stets in der starken Schwefelsäure gelöst sind, ist eine Rührung überflüssig, was für die Einfachheit des Apparates von großem Vorteil ist.

Dagegen bringt die Verwendung der konzentrierten Schwefelsäure auch große Nachteile; sowohl die Diaphragmen, als auch die negativen Elektroden werden, wenn sie nicht aus Platin sind, von der heißen Säure erheblich angegriffen; ferner ist die Leitfähigkeit einer so starken Säure schon viel schlechter als die einer etwa 30prozentigen; und schließlich braucht man verhältnismäßig viel Säure, so daß der Vorteil, einen Rührer entbehren zu können, von allen diesen Nachteilen wohl reichlich aufgewogen wird.

Als Beispiele werden beschrieben: Die Darstellung des Paraamidophenols, des p-Amido-m-kresols, des o-p-Diamidophenols, des o-p-Diamidokresols.

Klasse 22, Nr. 75261, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung eines Diphenylmethanderivates durch elektrolytische Redukion von Paranitrotoluol in schwefelsaurer Lösung. — Vom 19. Februar 1893. — Erloschen Juni 99.

Wendet man das Verfahren des Patentes Nr. 75260 auf Paranitrotoluol an, so entsteht als Zwischenprodukt ein Körper, der den dort erhaltenen Paraamidophenolen entspricht, nämlich der Paraamidobenzylalkohol. In der sauren Lösung kondensiert sich dieser aber sofort mit einem Molekül von noch unverändertem Paranitrotoluol zum Nitroamidophenyltolylmethan, das dann als Sulfat isoliert werden kann.

Klasse 12, Nr. 77806, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Amidooxykarbonsäuren durch elektrolytische Reduktion von aro-

matischen Nitrokarbonsäuren (Zusatz zum Patent Nr. 75260). — Vom 16. April 1893. — Erloschen Juni 01.

Dieses Zusatzpatent gibt an, daß genau nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 75260 Nitrokarbonsäuren in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und elektrolytisch reduziert, Amidooxykarbonsäuren liefern. Als Beispiel wird angeführt: Überführung der m-Nitrobenzoësäure in Paraamidosalicylsäure; ferner werden kurz beschrieben: Amidokresotinsäure und 2,5-Amidophenol-1,4-dikarbonsäure.

Klasse 12, Nr. 78829, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitroaminen (2. Zusatz zum Patent Nr. 75260). — Vom 5. April 1893 ab.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 75260 lassen sich aus Nitroaminen vorteilhaft Diamidophenole darstellen, die durch Umlagerung aus Amidophenylhydroxylaminen gebildet werden. Beispiel: m-Nitroanilin in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst und elektrolysiert, gibt o-p-Diamidophenol. Ferner wird kurz beschrieben die Darstellung des Dimethyldiamidophenols aus m-Nitrodimethylanilin.

Klasse 12, Nr. 79865, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Amidophenolkarbonsäureestern durch elektrolytische Reduktion von Nitrokarbonsäureestern der Benzolreihe (3. Zusatz zum Patent Nr. 75260). — Vom 7. Januar 1894. — Erloschen Juni 01.

Reduziert wird genau nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 75260. Für die Fälle, in denen das Sulfat des gebildeten Paraamidophenolderivates nicht schwerlöslich genug ist für die Isolierung, wird die Ausfällung des Esters durch Versetzen mit Natriumsulfit empfohlen. Beispiele: 1. Amidokresotinsäuremethylester; 2. Amidosalicylsäuremethylester.

Klasse 12, Nr. 80978, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Amidophenolen der Chinolinreihe (4. Zusatz zum Patent Nr. 75260). — Vom 13. Mai 1894. — Erloschen Juni 01.

An Stelle des im Hauptpatent benutzten Nitrobenzols werden hier nach derselben Vorschrift die Nitroderivate der Chinolinbasen der Reduktion unterworfen; man gelangt zu den Amidooxy-

chinolinen, die auch ebenso wie im Hauptpatent isoliert werden. Beispiele: Ana-amido-oxychinolin; o-Amido-ana-oxychinolin; Reduktion des ana-Nitro-o-toluchinolins und des ana-Nitro-p-toluchinolins.

Klasse 12, Nr. 81621, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Amidophenolsulfosäuren durch elektrolytische Reduktion (5. Zusatz zum Patent Nr. 75260). — Vom 20. Mai 1893. — Erloschen Juni 01.

Ersatz des Nitrobenzols im Hauptpatent Nr. 75260 durch Nitrobenzolsulfosäuren oder Nitronaphtalinsulfosäuren gibt Amidophenolsulfosäuren und Amidonaphtolsulfosäuren, die sich beim Verdünnen direkt aus der sauren Lösung abscheiden. Beschrieben wird: Die Reduktion der m-Nitrobenzolsulfosäure, der o-Nitrotoluolsulfosäure, α_1-Nitronaphtalin-α_3-sulfosäure, der α_1-Nitronaphtalin-β_3-sulfosäure, der α_1-Nitronaphtalin-β_4-sulfosäure, der α_1-Nitro-$\beta_2\beta_4$-naphtalindisulfosäure und der α_1-Nitronaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.

Klasse 12, Nr. 81625, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von alkylierten Amidophenolderivaten durch elektrolytische Reduktion (6. Zusatz zum Patent Nr. 75260). — Vom 27. Februar 1894. — Erloschen Juni 01.

Nach diesem Patente werden die Nitrosodialkylaniline und Nitrodialkylaniline durch elektrolytische Reduktion in stark schwefelsaurer Lösung in die entsprechenden Amidophenolverbindungen übergeführt, die sich zwar nicht gut isolieren lassen, aber leicht in für sie charakteristische Farbstoffe übergeführt werden können. Beispiele: Reduktion des Nitrosodialkylanilins und des Nitrodiäthylanilins.

Klasse 12, Nr. 82445, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Amidophenols (7. Zusatz zum Patent Nr. 75260). — Vom 10. Juli 1894. — Erloschen Juni 01.

Unterwirft man Nitrosäuren mit ungesättigten Seitenketten, wie die ortho- oder meta-Nitrozimmtsäure, oder deren Ester der elektrolytischen Reduktion nach dem Verfahren des Patentes Nr. 75260, so erhält man die entsprechenden Amidophenolsäuren, ohne daß die Seitenkette reduziert würde. Beispiele: Aus o-Nitrozimmtsäure die o-Amido-m-oxyzimmtsäure, aus dem Ester dieser Nitro-Säure der Ester der Amido-oxy-Säure; aus m-Nitrozimmtsäure und aus ihrem

Ester das Amidocumarin, welches sich aus der zunächst entstehenden o-Oxy-m-amidozimmtsäure durch Wasserabspaltung bildet.

Klasse 12, Nr. 85198, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aldehydohydroxylaminen durch elektrolytische Reduktion von aromatischen Nitroaldehyden. — Vom 30. März 1895 ab. — Erloschen August 99.

Auch dieses Patent arbeitet nach dem Verfahren des Patentes Nr. 75260, aber die Reduktion der hier verwendeten Nitro-aldehyde führt nicht, wie in allen anderen Fällen, zum Amido-oxykörper, sondern bleibt beim Aldehydohydroxylamin oder seinem Kondensationsprodukt mit dem unveränderten Nitrokörper stehen; diese Körper scheiden sich beim Verdünnen der Lösung sofort aus. Beschrieben wird die Reduktion des m-Nitrobenzaldehydes und des p-Nitrobenzaldehydes.

Klasse 12q, Nr. 150800, **Darmstädter,** Friedrich, **Darmstadt.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von para-Amidophenol und Derivaten desselben. — Vom 23. November 1901.

Von Elbs (Zeitschr. f. Elektrochemie 95/96, S. 472) war die Erfahrung gemacht worden, daß die Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lösung neben Amidophenol stets Anilin gibt und daß das Verhältnis, in dem die Mengen dieser beiden Reduktionsprodukte zueinander stehen, abhängig ist von dem Material der Kathode. An einer Kathode aus Platin entstand erheblich mehr para-Amidophenol neben Anilin, als an einer Bleielektrode. Das vorliegende Patent gibt an, daß auch bei der Reduktion an einer Kathode aus Kohle, die leicht in für elektrolytische Zwecke geeigneter Form hergestellt werden kann, das Verhältnis des entstehenden Amidophenols zum Anilin sehr viel günstiger ist als bei Metallkathoden. Bei Verwendung einer Schwefelsäure von 85 Proz. findet man an Kohlekathoden 80 Proz. des Nitrobenzols, an Kupfer 40 Proz., an Zinn 30 Proz. in Amidophenol verwandelt, während der Rest Anilin liefert.

Klasse 12q, Nr. 154086, **Darmstädter,** Friedrich, **Darmstadt.** Verfahren zur Herstellung von para-Amidophenol durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol. — Vom 28. April 1903 ab.

Die beiden Ansprüche des vorliegenden Patentes sind: erstens, „daß man als Elektrolyten eine Schwefelsäure von solcher Verdünnung nimmt, daß das Nitrobenzol von vornherein nicht darin gelöst,

sondern nur suspendiert ist", und zweitens: „daß man die Elektrolyse unterbricht, ehe noch alles Nitrobenzol reduziert ist". Die Vorteile des ersten Anspruches sind klar; einmal greift die verdünnte Schwefelsäure — im angeführten Beispiel wird 50prozentige genommen — die Diaphragmen und Elektroden nicht so stark an und ist auch sonst bequemer zu handhaben als die im Patent Nr. 75260 benutzte 85 bis 90prozentige Säure. Ferner läßt sich der Verbrauch an Säure sehr erheblich einschränken; während man von der starken Schwefelsäure etwa 10 Teile brauchte, um alles Nitrobenzol in Reaktion zu bringen, kommt man bei der 50prozentigen Säure schon mit 4 Teilen aus.

Allerdings wird hierbei eine gute Rührung für den Kathodenraum nötig; dadurch wird die Apparatur komplizierter und ihre Betriebssicherheit geringer. Die Vorschrift des zweiten Anspruches will verhindern, daß das Zwischenprodukt Phenylhydroxylamin zum Anilin weiter reduziert wird, dadurch, daß stets ein beträchtlicher Überschuß von Nitrobenzol vorhanden ist. Ob die Befolgung dieser Vorschrift wirklich einen großen Vorteil gewährt, bleibt zweifelhaft; denn während des größten Teiles der Reaktionsdauer ist bei der großen Umlagerungsgeschwindigkeit des Phenylhydroxylamins diese Forderung doch schon immer erfüllt gewesen; man könnte also im günstigsten Falle einen Nutzen für die Reduktion etwa der letzten 10 Proz. erwarten.

IV. Farbstoffe und deren Zwischenprodukte.

Klasse 22, Nr. 79406, **Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin (Zusatz zum Patent Nr. 76922). — Vom 1. Februar 1894 ab.

In der Patentschrift Nr. 76922 wird gezeigt, daß man aus $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure, durch Reduktion mit Zinn, Eisen und anderen Mitteln über ein eigentümliches Zwischenprodukt hinweg zum Naphtazarin gelangen kann. Das vorliegende Patent schützt nun ein Verfahren, bei dem als Reduktionsmittel der elektrische Strom benutzt wird. Im angeführten Beispiel wird das $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin in 20 Teilen Schwefelsäure von 66 Grad Bé. gelöst und bei 130 Grad C. elektrolytisch reduziert mit etwa 15 Amp./qdm. Ein Diaphragma ist notwendig. Nach vollendeter Reduktion wird mit Wasser verdünnt und gekocht; beim Erkalten scheidet sich Naphtazarin in äußerst reinem Zustande ab. Auch ein Gemisch von $\alpha_1 \alpha_3$- und $\alpha_1 \alpha_4$-Dinitronaphtalin liefert in äußerst glatter Weise das Naphtazarin.

Klasse 22, Nr. 84607, **Gesellschaft für chemische Industrie, Basel.** Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Nitroleukobasen mittels Elektrolyse. — Vom 23. März 1895 ab. — Erloschen Juli 97.

Nitrokörper, die in Parastellung zur Nitrogruppe eine Methangruppe haben, z. B. NO_2 (4) — C_6H_4 — (1) CHR_2, gehen in Karbinole vom Typus NH_2 (4) — C_6H_4 — (1) $C(OH)R_2$ über, wenn man sie bei Gegenwart von Säuren elektrolytisch reduziert. Die Reaktion ist ähnlich der im Patent Nr. 75261 beschriebenen; die Umlagerung der Hydroxylgruppe scheint aber bei manchen Körpern dieser Gruppe noch leichter zu verlaufen, als bei der Reaktion von Gattermann, denn im Patent wird ein Beispiel angegeben, bei dem als Elektrolyt 50prozentige Essigsäure benutzt ist; in einer so schwach sauren Lösung pflegen sonst diese Umlagerungen nicht vor sich zu gehen. Beispiele sind: Reduktion des Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, der Paranitrodibenzyldiamidoditolylphenylmethandisulfosäure; Darstellung des Pararosanilins.

Klasse 22, Nr. 85390, **Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung gelber Beizenfarbstoffe aus aromatischen Oxykarbonsäuren. — Vom 12. März 1895 ab.

Aromatische Oxykarbonsäuren, in starker Schwefelsäure gelöst, liefern durch Oxydation mit Persulfat oder mittels des elektrischen Stromes gute Beizenfarbstoffe. Bei der elektrolytischen Oxydation, die bei der symmetrischen m-Dioxybenzoësäure mit einer Stromdichte von 20 Amp./qdm nach dem angegebenen Beispiel ausgeführt werden kann, muß gut gekühlt werden, damit die Temperatur von 10 bis 20 Grad C. eingehalten werden kann. Durch Eingießen in Wasser wird der neue Farbstoff ausgefällt. Das Verfahren ist anwendbar auf m-Dioxybenzoësäure, Gallussäure, Tannin, Gallussäureäthylester, symmetrischen m-Dioxybenzoësäureäthylester, o- und m-Oxybenzoësäure.

Klasse 22, Nr. 88597, **Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen der Benzidinreihe aus Monoazofarbstoffen (Zusatz zum Patent Nr. 84893). — Vom 17. Juli 1895 ab. — Erloschen Juli 99.

Im Patent Nr. 84893 war gezeigt worden, daß man einfache Azofarbstoffe durch Oxydation verketten kann zu Azofarbstoffen der Benzidinreihe, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure löst

und mit Braunstein behandelt. Es hat sich nun gezeigt, daß hierbei mit Vorteil an Stelle chemischer Oxydationsmittel der elektrische Strom treten kann; die Isolierung wird durch das Fehlen der Mangansalze dann sehr erleichtert. Lösungsmittel ist konzentrierte Schwefelsäure, ein Diaphragma ist nötig, die Oxydationselektrode ist im angeführten Beispiel aus Platin; Stromdichte 4 Amp./qdm.

Klasse 22, Nr. 92800, **Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon (Zusatz zum Patent Nr. 67102). — Vom 17. Oktober 1896 ab.

Im Patent Nr. 67102 ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem man durch Einwirkung von rauchender und konzentrierter Schwefelsäure auf 1,4'-Di-o-nitroanthrachinon blaue Beizenfarbstoffe erhält; im vorliegenden Patent wird ausgeführt, daß man dieselben in reinerem Zustande darstellen kann, wenn man Dinitroanthrachinon in anhydrithaltiger Schwefelsäure löst und der reduzierenden Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Im Beispiel I werden 20 Teile einer Schwefelsäure von 40 Proz. Anhydritgehalt verwendet und in einem Apparat mit Diaphragma bei 100 Grad so lange reduziert, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser mit braunroter Farbe löst. So erhält man den Farbstoff, welcher im Beispiel 5 des Patentes Nr. 87729 genauer beschrieben ist. Wird die Einwirkung des Stromes so lange fortgesetzt, bis eine Probe, in Wasser gegossen, einen dunkelvioletten Niederschlag gibt, so entsteht der im Hauptpatent unter c) beschriebene Farbstoff.

Klasse 22, Nr. 92998, **Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen blauen beizenfärbenden Farbstoffen aus Dinitroanthrachinon (Zusatz z. Pat. Nr. 87729). — Vom 17. Oktober 1896 ab.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 87729 werden durch Zusatz von reduzierenden Mitteln zur Schwefelsäureschmelze des Dinitroanthrachinons wasserlösliche Beizenfarbstoffe erhalten; an Stelle der chemischen Reduktion wird nun nach diesem Patent eine elektrochemische empfohlen. Das Dinitroanthrachinon wird in rauchender Schwefelsäure suspendiert und zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und später bei 100 Grad bei einer Stromdichte von 80 Amp./qdm so lange reduziert, bis alles Dinitroanthrachinon in Lösung gegangen ist und eine in Wasser gegossene Probe nur sehr

wenig Farbstoff abscheidet. Auf diese Weise wird derselbe Farbstoff erhalten, der im Beispiel 5 des Hauptpatentes näher beschrieben ist.

Klasse 12, Nr. 96564, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aromatischer Hydroxylaminderivate mit Aldehyden. — Vom 30. Oktbr. 1896 ab. — Erloschen Febr. 00.

Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 75260 entstehen aus Nitrokörpern para-Amidophenolderivate; man nahm an, daß sich die letzteren durch Umlagerung aus Phenylhydroxylaminen bildeten. Einen Beweis dafür liefert das Verfahren des vorliegenden Patentes, welches angibt, daß durch Zusatz von aromatischen Aldehyden das Zwischenprodukt Phenylhydroxylamin in ein Kondensationsprodukt übergeführt wird, das auch aus Phenylhydroxylamin selbst sich darstellen läßt. Eine Mischung von etwa gleichen Teilen Nitrobenzol und Benzaldehyd wird in einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig gelöst und unter Abkühlung und Benutzung eines Diaphragmas elektrolytisch reduziert, bis alles Nitrobenzol verändert ist; gießt man dann auf Eis, so erhält man sofort das Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 108 Grad. Ferner wird beschrieben die Reduktion von m-Nitrobenzoësäure bei Gegenwart von Benzaldehyd und die Reduktion von Nitrobenzol bei Gegenwart von Vanillin.

Klasse 12, Nr. 99312, **Löb**, Dr. Walter, **Bonn.** Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern vermittels des elektrischen Stromes. — Vom 17. Januar 1897 ab. — Erloschen Mai 00.

Versucht man im Verfahren des Patentes Nr. 96564 an Stelle der aromatischen Aldehyde Formaldehyd zu verwenden, so entstehen zersetzliche Produkte. Man gelangt aber zu brauchbaren Resultaten, wenn man Nitrobenzol in Alkohol löst, Formaldehyd zufügt und unter Zusatz einer Säure, z. B. Salzsäure, elektrolytisch reduziert; die Stromdichte darf nur gering sein (1 Amp./qdm) und die Temperatur soll 30 Grad C. nicht übersteigen. Es wird eine klare rote Lösung erhalten, welche das salzsaure Salz der neuen Base enthält, die man sich durch Austritt von Wasser aus 3 Molekülen Formaldehyd und 2 Molekülen Phenylhydroxylamin entstanden denken muß, wobei der Formaldehyd in Parastellung zur Nitrogruppe eingreift. Als zweites Beispiel ist die Reduktion von m-Dinitrobenzol bei Gegenwart von Formaldehyd beschrieben.

Klasse 12, Nr. 100610, **Löb**, Dr. Walter, **Bonn**. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern vermittels des elektrischen Stromes (Übertragen auf Weiler ter Mer & Co.). — Vom 17. Januar 1897 ab. — Erloschen Mai 00.

Es wird gezeigt, daß man durch elektrolytische Reduktion von Nitrobenzol bei Gegenwart von Formaldehyd leicht zum para-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol kommen kann, wenn man in dem Verfahren des Patentes Nr. 99312 an Stelle der Salzsäure Schwefelsäure verwendet oder wenn man bei Benutzung von Salzsäure und bei einer Temperatur von 40 Grad C. die Stromdichte von 2,5 Amp./qdm einhält. Elektrolysiert man unter diesen Bedingungen bis zum Auftreten einer gleichmäßigen Wasserstoffentwicklung, so erhält man den para-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol als roten Niederschlag.

Klasse 12, Nr. 100417, **Triller**, Dr. H., **Sondershausen**. Darstellung von α-Mononitronaphtalin auf elektrolytischem Wege. — Vom 10. März 1897 ab. — Erloschen Januar 99.

Der Patentnehmer will beobachtet haben, daß es möglich ist, Naphtalin in α-Nitronaphtalin zu verwandeln mit einer Salpetersäure von so geringem Gehalt, daß sie nicht mehr chemisch nitrierend auf Naphtalin wirkt, wenn man durch ein geschmolzenes und gerührtes Gemisch von Naphtalin und Salpetersäure (etwa vom spez. Gew. 1,25) den elektrischen Strom leitet; ein Diaphragma ist nicht als unbedingt erforderlich bezeichnet.

Diese Beobachtung bedarf der Bestätigung.

Klasse 22, Nr. 108838, **Société Chimique des Usines du Rhône, anc. Gilliard, P. Monnet et Cartier, Lyon**. Verfahren zur Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceïngruppe mit Hilfe des elektrischen Stromes. — Vom 12. Februar 1899 ab. — Erloschen Juni 01.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird so gearbeitet, daß in den positiven Raum eines mit Diaphragma versehenen elektrolytischen Apparates das Fluoresceïn und Brom in eine Sodalösung eingetragen und elektrolysiert wird. Dann wird zuerst das Brom substituierend wirken und dabei Bromwasserstoff bilden; das daraus in der Sodalösung entstehende Bromnatrium wird nun durch den Strom wieder zerlegt in Natronlauge und Brom, so daß auf diese Weise alles Brom direkt zum Eintritt in das Fluoresceïn gebracht werden kann. Nach dem chemischen Verfahren wird die Hälfte erst als Brom-

natrium zurückgewonnen und kann dann natürlich auch wieder in Brom und Natronlauge zerlegt werden. Im angeführten Beispiel wird mit Eisendrahtnetz als Kathode und Platindrahtnetz als Anode gearbeitet bei einer Stromdichte von 0,02 bis 0,03 Amp./qdm und fortwährender Rührung. Je nach der Dauer der Elektrolyse kann man Töne vom Orangegelb bis zum bläulichen Rot erhalten; die Farbstoffe können meist ohne weitere Reinigung in den Handel gebracht werden.

Klasse 22c, Nr. 116336, **Löb**, Dr. Walter, **Bonn**. Verfahren zur Darstellung neuer Stoffe auf elektrischem Wege. — Vom 2. Dezember 1899 ab. — Erloschen April 01.

Die Reduktion der Nitrokörper in saurer Lösung führt über die Hydroxylaminkörper; so wie man nun in den Patenten Nr. 99312, 100610 und 96564 diese Phase durch Zusatz von Aldehyden hat festlegen können, so kann man sie auch isolieren, wenn aromatische Basen in Gegenwart ihrer salzsauren Salze in dem elektrolysierten Gemisch vorhanden sind. Diese Basen vereinigen sich dann bei gewöhnlicher Temperatur zu indulinähnlichen Farbstoffen mit dem Hydroxylamin. Zum Beispiel werden 2 Teile Anilin mit 1 Teil rauchender Salzsäure gemischt; in 5 Teilen dieser Mischung wird 1 Teil para-Nitrophenol gelöst; diese Lösung wird elektrolytisch reduziert bis zum Auftreten einer Wasserstoffentwicklung. Durch Übersättigen mit Salzsäure erhält man dann das salzsaure Salz der neuen Farbbase als braunen Niederschlag. Als weitere Beispiele werden angeführt: Die Reduktion von ortho-Nitrophenol, meta-Nitranilin, α-Nitronaphtalin, $\alpha_1 \alpha_2$-Nitronaphtol, Nitroalizarin und 4-Nitranilin-3-sulfosäure, alle in Gegenwart von Anilin und Anilinsalz.

Klasse 12p, Nr. 139567, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main.** Verfahren zur Reduktion von Indigo. — Vom 7. Februar 1902 ab.

Es ist schon früher versucht worden, die Reduktion von Indigo zu Indigweiß elektrolytisch durchzuführen (Chem.-Ztg. 1893, S. 1454 und 1633; Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, S. 5 und 103), aber ohne besondere Erfolge. Es wurde nun gefunden, daß man diese Reduktion in technisch brauchbarer Weise durchführen kann, wenn man Indigo bei Gegenwart erwärmter Sulfitlösungen der Elektrolyse unterwirft. Hierbei dient offenbar das Hydrosulfit, welches durch die Elektrolyse aus dem Sulfit gewonnen wird, als Vermittler der Reduktionswirkung; es reduziert den Indigo zu Indigweiß, geht dabei

in Sulfit über und wird an der Kathode wieder reduziert zu Hydrosulfit. Man kann mit Benutzung eines Diaphragmas arbeiten, aber auch ohne dasselbe. Bei Anwendung eines Diaphragmas ist im angeführten Beispiel die Anodenlösung entweder Schwefelsäure oder Kaliumsulfatlösung; es wird unter guter Rührung elektrolysiert bei einer Stromdichte von etwa 3 bis 4 Amp/qdm und bei einer Temperatur von 70 bis 80 Grad C. Beim Arbeiten ohne Diaphragma werden 300 g 20prozentiger Indigoteig mit 415 ccm 30prozentiger Natriumsulfatlösung, 415 ccm Natriumsulfitlösung (10 Proz. SO_2 enthaltend) und 55 ccm Natriumbisulfitlösung (von 40 Proz. $NaHSO_3$) unter Rühren bei 80 Grad C. mit Bleielektroden elektrolysiert; nach etwa 24 Ampèrestunden kann das entstandene Indigweiß abfiltriert werden.

Klasse 12p, Nr. 145602, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main.** Verfahren zur Reduktion der Bromsubstitutionsprodukte vom Indigo (Zusatz zum Patent Nr. 139567). — Vom 23. Juli 1902 ab.

Es hat sich herausgestellt, daß man das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 139567 auch zur Reduktion des Bromindigo (vgl. Patent Nr. 128575) benutzen kann, ohne daß dabei durch die elektrolytische Reduktion das Brom angegriffen würde. Im Beispiel wird der Bromindigo ohne Anwendung eines Diaphragmas in einer Sodalösung, welche neben etwas Sulfat Bisulfit enthält, bei etwa 70 Grad C. an einer Bleikathode reduziert.

Klasse 12q, Nr. 146716, **Kalle & Co., Biebrich a. Rh.** Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure aus Sulfoanthranilsäure. — Vom 24. August 1902.

In der Patentschrift Nr. 129165 ist die Überführung der Sulfoanthranilsäure in Anthranilsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam beschrieben worden; hier wird nun festgestellt, daß diese Abspaltung der Sulfosäuregruppe auch durch Elektrolyse erreicht werden kann. Dabei wird eine neutrale oder schwachsaure Lösung von Sulfoanthranilsäure im Kathodenraum — der Apparat besitzt ein Diaphragma — mit einer Stromdichte von 1 bis 10 Amp./qdm so lange elektrolysiert, bis die Lösung farblos ist. Kathode ist Quecksilber oder ein Amalgam; mit wachsender Stromdichte geht die Abspaltung schneller vor sich.

Klasse 12q, Nr. 147228, **Kalle & Co., Biebrich a. Rh.** Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure aus Sulfophenylglycin-o-carbonsäure (Zusatz z. Pat. Nr. 146716). — Vom 28. Dezember 1902.

Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 146716 läßt sich auch auf die Sulfophenylglycin-o-carbonsäure anwenden und führt zur Phenylglycin-o-carbonsäure. Man darf hier aber nur in alkalischer, höchstens in neutraler Lösung arbeiten; als Kathode dient ebenfalls Quecksilber oder ein amalgamiertes Metall; ein Diaphragma ist notwendig.

Klasse 22e, Nr. 149983, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst am Main.** Verfahren zur Darstellung von bromiertem Indigo. — Vom 10. Mai 1902 ab.

Bei diesem Verfahren wird eine Brom-Substitution elektrolytisch durchgeführt; das bietet den Vorteil; daß man während der ganzen Dauer der Reaktion unter gleichen Bedingungen arbeitet, da die Konzentration des Broms stets konstant ist. Ferner kann man hierbei das ganze Brom in einer Reaktion ausnutzen, während man sonst die Hälfte des Broms als Bromsalz zurückbekommt und daraus das Brom wieder frei zu machen gezwungen ist. Da sich herausgestellt hat, daß der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff den Indigo und den Bromindigo nicht reduziert, so kann man bei diesem Verfahren ohne Diaphragma arbeiten. Ein guter Rührer ist notwendig; als Elektroden empfehlen sich Kohlestücke. Der gewünschte Bromierungsgrad wird aus der Zahl der verwendeten Ampèrestunden berechnet.

Klasse 22a, Nr. 152926, **Boehringer,** C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azofarbstoffen. — Vom 16. August 1902 ab.

Wenn man im Anodenraume eines elektrolytischen Bades eine Lösung von Natriumnitrit neben einem Amin elektrolysiert, so entsteht die Diazoverbindung des Amins. Diese ist aber bekanntlich sehr empfindlich und wird durch die oxydierende Wirkung der Anode und die erhöhte Temperatur leicht zerstört. Setzt man aber der Lösung eine saure Kupplungskomponente hinzu, so findet die Kupplung zum Farbstoff schneller statt, als die Zersetzung, so daß man auf diese Weise die Diazotierung und Kupplung in einer Reaktion ausführen kann. Amine sind als Kupplungskomponenten nicht verwendbar. Als Anodenmaterial wird Platin empfohlen, nötig ist die Anwendung eines Diaphragmas und eines energischen Rührers. Beschrieben wird die Darstellung von: Ponceau 2 G, Orange II, Congo, Dianisidinblau, Chrysamin G und Hessisch Braun.

V. Pharmazeutische Produkte.

Klasse 12, Nr. 29771, **Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform mittels Elektrolyse. — Vom 7. März 1884 ab. — Erloschen 1899.

Es wurde gefunden, daß man Jodoform, Bromoform und Chloroform vorteilhaft durch Elektrolyse der entsprechenden Halogenalkalien bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton herstellen kann. Man löst z. B. 50 kg Jodkalium in 300 kg Wasser und 30 kg Alkohol von 96 Proz. und elektrolysiert in der Wärme unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure. Das gebildete Jodoform scheidet sich als kristallinisches Pulver aus.

Später sind Arbeiten über dieses Verfahren veröffentlicht worden von Elbs und Herz (Zeitschr. f. Elektrochemie IV, S. 113), von Foerster und Meves (Zeitschr. f. Elektrochemie IV, S. 268).

Klasse 12, Nr. 64405, **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Jodverbindungen der Phenole (Zusatz zum Patent Nr. 49739). — Vom 9. September 1891 ab.

Die im Hauptpatent Nr. 49739 beschriebenen Jodoxylderivate der Phenole lassen sich vorteilhaft darstellen, wenn man ein Gemisch der Lösungen von Phenolalkalien und Jodalkalien der Elektrolyse unterwirft. Man löst die Phenole in der zur Herstellung einer klaren Flüssigkeit eben nötigen Menge Alkali, fügt soviel Moleküle Jodalkalien hinzu, als Jodatome in das Phenol eingeführt werden sollen und elektrolysiert; die Jodverbindungen scheiden sich direkt aus. Als Beispiel ist die Darstellung des Aristols beschrieben.

Klasse 12, Nr. 85491, Dr. **F. von Heyden Nachfolger, Radebeul** bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Benzoësulfonimiden. — Vom 21. April 1895. — Erloschen August 01.

Benzoësulfonimid wird durch Oxydation von o-Toluolsulfonamid mit Kaliumpermanganat gewonnen; das letztere kann dann elektrolytisch wieder regeneriert werden. Es wurde gefunden, daß man diese Oxydation auch elektrolytisch ausführen kann. Das Toluolsulfonamid wird dazu mit einem Überschuß von Alkali gelöst und mit einer Stromdichte von etwa 90 Amp./qdm (?) oxydiert, wobei wenig Sauerstoff entweicht. Die Spannung ist etwa 4 Volt; das abwandernde und neutralisierte Alkali muß konstant während der Elek-

trolyse nachgegeben werden. Zum Schluß wird mit Salzsäure ausgefällt, darauf wird mit Sodalösung das Benzoësulfonimid vom Toluolsulfonamid getrennt. Die Nitrosubstitutionsprodukte lassen sich ebenso darstellen.

Klasse 12, Nr. 90308, **Merck, E., Darmstadt.** Verfahren zur Darstellung von Piperidin aus Pyridin und von Dihydrochinolin aus Chinolin durch Elektrolyse. — Vom 14. Januar 1896.

Bisher konnte man Chinolin und Pyridin nur durch Reduktion mit metallischem Natrium in siedendem Alkohol hydrieren, ein Verfahren, das durch seine Kostspieligkeit und Gefährlichkeit sich für die Technik schlecht eignet. Hier wird nun gezeigt, daß man Piperidin aus Pyridin und Dihydro- und schließlich auch Tetrahydrochinolin aus Chinolin durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden sehr leicht gewinnen kann. Man löst z. B. 10 kg Pyridin in 100 kg 10prozentiger Schwefelsäure und elektrolysiert ohne Diaphragma mit einer Stromdichte von 10 Amp./qdm. Bei der Reduktion des Chinolins kann man das Diaphragma nicht entbehren. Diese Reaktion ist von F. Ahrens gefunden und näher beschrieben (Zeitschr. f. Elektrochemie 2, S. 577).

Klasse 12, Nr. 104664, **Merck, E., Darmstadt.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Piperidin und Dihydrochinolin aus Pyridin bezw. Chinolin gemäß Patent Nr. 90308. — Vom 1. Oktober 1898 ab.

Es hat sich herausgestellt, daß das Verfahren des Patentes Nr. 90308 nur dann gleichmäßige und gute Resultate liefert, wenn man die folgenden drei Bedingungen erfüllt. Erstens muß während der ganzen Operation das Verhältnis der Säuremenge zum Pyridin ein bestimmtes sein; auf 1 Äquivalent sollen stets mindestens 4 Äquivalente Säure (Schwefelsäure oder auch andere Säuren) vorhanden sein. Je mehr an diesem Überschuß fehlt, um so mehr erhält man als Nebenprodukt einen braunen Körper. Zweitens ist als Elektrodenmaterial außer Blei nur noch Kohle verwendbar, aber auch diese ist weniger wirksam. Als Kathode kann auch — aber weniger gut — Quecksilber und noch schlechter Silber verwendet werden; Platin, Kupfer und Eisen liefern gar kein Piperidin. Merkwürdig ist, daß in diesem Falle die Anwendung von Platin als Anode ebenfalls die Piperidinbildung vollständig verhindert, auch wenn man Blei als Kathode nimmt. Drittens müssen alle im Prozeß verwendeten Materialien sehr rein sein; sobald entweder die Säuren

oder etwa das Diaphragma Eisen oder Kupfer enthalten, sinkt die Ausbeute sofort sehr erheblich; namentlich geringe Kupfermengen drücken sie sofort auf Null herab. Löst man unter strenger Befolgung dieser drei Bedingungen 10 kg Pyridin in 110 kg Wasser und 25 kg Schwefelsäure und elektrolysiert unter Anwendung eines Diaphragmas bei mittlerer Stromdichte, so erhält man eine farblose Lösung des Piperidinsulfates in quantitativer Ausbeute. Ohne Diaphragma läßt sich ebenfalls reduzieren, man erhält aber dann braun gefärbte Lösungen.

Klasse 12, Nr. 94949, **Wolffenstein**, Dr. Richard, und **Bandow**, Erich, **Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Hydrokotarnin aus Kotarnin. — Vom 29. Januar 1897 ab. — Erloschen Mai 98.

Die Verfasser haben gefunden, daß die chemisch schlecht auszuführende Reduktion von Kotarnin zu Hydrokotarnin elektrochemisch durchgeführt werden kann. Im Kathodenraum wird bei gewöhnlicher Temperatur an Platinkathode in schwefelsaurer Lösung bei 4 Volt reduziert.

Daß die Reduktion bei 100 g Kotarnin nur 2 Amperestunden erfordern soll, wie in der Patentschrift angegeben ist, ist unverständlich.

Klasse 12, Nr. 95623, **Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Alkaminen der zyklischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege. — Vom 20. November 1896 ab. — Erloschen März 02.

Führt man die Reduktion des Triacetonamins chemisch aus, z. B. mit Natriumamalgam, so erhält man ein Gemisch von Triacetonalkamin und Pseudotriacetonalkamin. Bei der elektrochemischen Reduktion, die am besten in schwach alkalischer Lösung vorgenommen wird, hat es sich gezeigt, daß sich das Triacetonalkamin ohne Beimischung der Pseudobase bildet. Die unsymmetrischen Basen dieser Klasse, wie das Vinyl- oder Benzaldiacetonamin und andere, geben ausschließlich bei dieser Reduktion die labile Form der betreffenden Alkamine. In saurer Lösung findet gar keine Reduktion statt. Man löst z. B. 1 kg Triacetonamin in 10prozentiger Ammoniumsulfatlösung und elektrolysiert unter Anwendung eines Diaphragmas mit einer Stromdichte von 6 Amp./qdm bei 4 Volt Spannung; man läßt in den Kathodenraum von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zulaufen, aber nur so viel, daß die Reaktion stets alkalisch bleibt.

Klasse 12, Nr. 96362, **Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin.** Verfahren zur Darstellung labiler unsymme-

trischer Alkamine der zyklischen Acetonbasen auf elektrolytischem Wege (Zusatz zum Patent Nr. 95623). — Vom 3. Februar 1897 ab. — Erloschen März 02.

Es wurde gefunden, daß das Tropinon, nach dem Verfahren des Patentes Nr. 95623 reduziert, ausschließlich in Tropin übergeht, ohne daß sich, wie z. B. bei der Reduktion mit Natriumamalgam, hierbei das Pseudotropin bildet. Im Beispiel wird reines Tropinon in der zehnfachen Menge einer 15prozentigen Ammoniumsulfatlösung aufgelöst und unter denselben Verhältnissen elektrolysiert, wie für das Patent Nr. 95623 angegeben ist (vgl. dazu das Referat über Patent Nr. 115517 auf folgender Seite).

Klasse 12, Nr. 108577, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung. — Vom 29. Dezember 1898 ab.

Das vorliegende Patent beruht auf den Arbeiten von J. Tafel (Ber. 32, S. 69, 3194, 3206; Ber. 33, S. 3369), der gefunden hatte, daß man Kaffëin und Theobromin in Schwefelsäure an Bleielektroden zu Desoxykörpern reduzieren kann, welche 1 Atom Sauerstoff weniger und 2 Atome Wasserstoff mehr besitzen als die Ausgangskörper. Ein Diaphragma ist notwendig; Stromdichte 15 Amp./qdm bei 4 Volt. Auf 100 g Kaffëin sind anzuwenden 100 Ampèrestunden, längeres Reduzieren beeinträchtigt die Ausbeute. Ähnlich geht die Reduktion von Theobromin zum Desoxytheobromin von statten.

Klasse 12p, Nr. 118607, **Merck**, E., **Darmstadt.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Tropinon. — Vom 1. April 1900 ab.

Die Oxydation von Tropin und Pseudotropin zu Tropinon auf chemischem Wege ist in der Patentschrift Nr. 89597 und deren Zusätzen Nr. 117628, 117629 und 117630 beschrieben worden. Im vorliegenden Patent wird nun gezeigt, daß man auch durch elektrolytische Oxydation Tropinon aus den beiden zugehörigen Alkoholen gewinnen kann. Man muß in saurer oder schwach alkalischer Lösung mit Bleianoden arbeiten und ein Diaphragma anwenden; Stromdichte am besten 3 Amp./qdm; es ist vorteilhaft, während der Reaktion zu kühlen. Nach dem Verbrauch der theoretisch nötigen Ampèrestunden wird der Strom unterbrochen und das Tropinon isoliert.

Klasse 12p, Nr. 115517, **Merck, E., Darmstadt.** Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. — Vom 19. Januar 1900 ab.

Es hat sich herausgestellt, daß die Angaben der Patentschrift Nr. 96362 (Referat S. 196) nicht genau sind; entgegen der dort angeführten Behauptung entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Tropinon stets Pseudotropin neben Tropin. Arbeitet man genau nach der dort angegebenen Vorschrift, so erhält man 21 Proz. Pseudotropin. Es wurde nun gefunden, daß man die besten Ausbeuten an Pseudotropin erhält, etwa 50 Proz., wenn man in schwachsaurer Lösung arbeitet in einem mit Diaphragma versehenen Apparat. Als Kathodenmaterial ist Blei am vorteilhaftesten; Stromdichte etwa 1,2 Amp./qdm; eine Wasserstoffentwicklung tritt erst auf, wenn alles Tropinon reduziert ist. Die Trennung beider Basen beruht auf der Schwerlöslichkeit des Pseudotropins in Äther.

Klasse 12p, Nr. 128855, **Merck, E., Darmstadt.** Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin (Zusatz z. Pat. Nr. 115517). — Vom 28. Juli 1901 ab.

Unterwirft man Pseudotropin nach den Angaben der Patentschrift Nr. 118607 der elektrolytischen Oxydation, so wird dieses außerordentlich viel langsamer oxydiert als das Tropin. Da nun das aus dem Tropin entstehende Tropinon bei der elektrolytischen Reduktion ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Tropin und Pseudotropin gibt, so wird, wenn man in einem elektrolytischen Bade ohne Diaphragma eine Lösung von Tropin unter Rühren elektrolysiert, das Tropin zu Tropinon oxydiert, dieses wird zu Pseudotropin und Tropin reduziert; das erstere der beiden bleibt unverändert, während das letztere wieder in Tropinon übergeht, das dann wieder durch Reduktion Tropin und Pseudotropin gibt. Auf diese Weise ist es möglich, den größten Teil des Tropins durch abwechselnde elektrolytische Oxydation und Reduktion in Pseudotropin überzuführen. Im angeführten Beispiel ist Amp./qdm = 2,5 an der Anode, Kathode und Anode sind Bleizylinder; es ist ratsam, die Temperatur bei 0 Grad zu halten.

VI. Verschiedenes.

Klasse 12, Nr. 92007, Dr. **F. von Heyden Nachfolger, Radebeul** bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Vanillin durch Elektrolyse. — Vom 17. Januar 1895. — Erloschen Mai 00.

Man kann Isoeugenol elektrolytisch oxydieren zu Vanillin. Im Beispiel wird verfahren wie folgt: Der Anodenraum wird mit einer 15prozentigen Lösung von Isoeugenol in überschüssiger verdünnter Natronlauge beschickt, der Kathodenraum mit 10 bis 20prozentiger Lauge; als empfehlenswert wird eine Stromdichte von 13 Amp./qdm angegeben und eine Temperatur von 60 Grad. Die Oxydation wird am besten nicht ganz zu Ende geführt, und dann wird das Vanillin vom unveränderten Isoeugenol durch Bisulfit getrennt.

Klasse 12o, Nr. 113719, **Merck, E., Darmstadt.** Verfahren zur Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton. — Vom 10. September 1899 ab.

Bisher konnte man Isopropylalkohol und Pinakon nur durch Reduktion mit Natrium aus Aceton gewinnen, eine technisch sehr unvorteilhafte Methode. Es wurde nun gefunden, daß man sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung das Aceton elektrolytisch reduzieren kann; in saurer Lösung bekommt man dabei aus 100 kg Aceton etwa 40 kg Isopropylalkohol und 20 kg Pinakon, in alkalischer Lösung bekommt man 30 kg Isopropylalkohol neben sehr wenig Pinakon. Man elektrolysiert in einem mit Diaphragma ausgerüsteten Apparat am besten an einer Bleikathode mit etwa 4 Amp./qdm; es darf nicht zu viel Säure in der Lösung sein. Vorteilhaft ist folgender Ansatz: 9 kg Aceton, 5,7 kg Schwefelsäure von 66 Grad Bé. und 16,5 kg Wasser für die Kathodenlösung; für den Anodenraum 10prozentige Schwefelsäure.

Klasse 12q, Nr. 117251, **Kempf,** Dr. Theodor, **Charlottenburg.** Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon. — Vom 10. November 1899 ab. — Erloschen Januar 03.

Gattermann und Fredrichs hatten schon durch elektrolytische Oxydation von Benzol, das in alkoholischer Schwefelsäure gelöst war, Hydrochinon erhalten, aber in sehr schlecher Ausbeute (Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 27, S. 1942). Hier wird nun gefunden, daß man erheblich besser diese Umwandlung erzielen kann, wenn man Benzol zunächst an einer Bleianode unter starker Rührung in wässeriger Schwefelsäure oxydiert. Es bildet sich, ebenso wie bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Benzol, Chinon, das sich im überschüssigen Benzol auflöst. Diese benzolische Chinonlösung wird dann im Kathodenraum mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyten unter guter Rührung reduziert, wobei sich das Chinon in Hydrochinon verwandelt, welches sich in der Schwefelsäure zum größten Teil auflöst. Durch Ausäthern der Schwefelsäure wird das Hydrochinon gewonnen, während

das Benzol in dem Anodenraum von neuem der Oxydation unterworfen wird. Im Beispiel wird mit 10prozentiger Schwefelsäure gearbeitet; mit 108 Wattstunden werden 6,6 g reines Hydrochinon erhalten.

Klasse 12q, Nr. 133896, **Escherich,** Dr. Ferdinand, und **Moest,** Dr. Martin, **München.** Verfahren zur Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. — Vom 17. Februar 1901 ab. — Erloschen Oktober 02.

Neben anderen chemischen Methoden, die durch Reduktion zu tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen führten, hat man auch die Oxydation der entsprechenden Diamidodiphenylmethane zu ihrer Gewinnung benutzt. Diese Oxydation gestaltet sich sehr einfach und gibt gute Ausbeuten, wenn man sie elektrolytisch ausführt. Es hat sich dabei ergeben, daß man auch ohne Diaphragma arbeiten kann, da das einmal gebildete Hydrol an der Kathode nicht wieder reduziert wird. Bei Verwendung eines neutralen oder alkalischen Elektrolyten ist ein Lösungsmittel notwendig; am einfachsten ist es aber, die Lösung des Diamidodiphenylmethans in verdünnter Schwefelsäure an Bleianoden zu oxydieren; Rühren des Elektrolyten ist vorteilhaft.

Klasse 12p, Nr. 126196, **Boehringer,** C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Kamphidon und Kamphidin. — Vom 18. September 1900 ab.

Tafel und Eckstein (Ber. 34, S. 3274) beschreiben genau die elektrolytische Reduktion von Kampfersäureimid zu Kamphidon und Kamphidin. Hier wird angegeben, daß man eine 10prozentige Lösung von Kampfersäureimid in 65prozentiger Schwefelsäure im Kathodenraum eines Bades an besonders präparierten Bleielektroden reduzieren soll mit einer Stromdichte von 12 Amp./qdm. Das Kamphidon wird dann mit Chloroform ausgeschüttelt, während das Kamphidin aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben wird.

Klasse 12o, Nr. 138442, **Moest,** Dr. Martin, **Höchst a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Karbonsäuren. — Vom 12. Mai 1901 ab.

Kolbe hatte gefunden (Ann. chem. pharm. 69, S. 279), daß bei der Elektrolyse von konzentrierten wässerigen Lösungen der Salze der Fettsäuren sich die Karboxylgruppen abspalten und die fetten Reste zu Kohlenwasserstoffen vereinigen; er stellte z. B. auf diese Weise aus Kaliumacetat Äthan her. Daß dabei als Nebenprodukte

in geringer Menge Ester und Alkohole entstehen, war bekannt. Hier wird nun gefunden, daß der Austausch der Karboxylgruppe gegen die Hydroxylgruppe unter bestimmten Bedingungen als Hauptreaktion auftritt, so daß man aus einer Säure den Alkohol der nächst niederen Reihe erhält. Wenn man z. B. eine Lösung, die neben 18 Proz. Natriumacetat noch ein anorganisches Salz, z. B. Natriumperchlorat (20 Proz.) oder Natriumsulfat enthält, elektrolysiert bei 15 bis 30 Grad C., mit einer anodischen Stromdichte von 5 bis 20 Amp./qdm und dabei die Flüssigkeit gut rührt und durch Zusatz von Essigsäure neutral erhält, so bekommt man 37 Proz. der Theorie an Methylalkohol. Bei der Elektrolyse einer 22prozentigen Kaliumacetatlösung, die außerdem noch 5 Proz. Mono- und ebensoviel Dikaliumkarbonat enthält, kann man sogar 80 bis 90 Proz. der Theorie an Methylalkohol erzielen. Bei weiter fortgesetzter Oxydation bilden sich dann aus den Alkoholen die Aldehyde. Es werden noch als Beispiel beschrieben: Darstellung von Formaldehyd neben Methylalkohol, von Aceton neben Isopropylalkohol, von β-Oxypropionsäure aus Bernsteinsäure und von Benzaldehyd neben Benzylalkohol aus Phenylessigsäure.

Klasse 12o, Nr. 140318, **O'Brien Gunn**, James, **San Francisco.** Verfahren zur Herstellung von Mannit aus Glukose. — Vom 23. Mai 1900 ab.

Die Reduktion der Zucker zu den zugehörigen Alkoholen wird gewöhnlich mit Natriumamalgam ausgeführt. Im vorliegenden Patent wird als besonders vorteilhaft und technisch gut ausführbar die elektrolytische Reduktion der Glukose empfohlen. Verwendet wird eine 10prozentige Lösung von Glukose in 1 bis 3prozentiger Schwefelsäure, die Elektroden sind aus Graphit, die Stromdichte beträgt ca. 0,15 Amp./qdm, die Spannung 3 Volt; ein Diaphragma ist notwendig. Für 1 kg Mannit sind 750 Ampèrestunden nötig.

Klasse 12q, Nr. 141346, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Aminen aus Oximen. — Vom 9. Januar 1902 ab.

Trotz der bekannten Empfindlichkeit der Oxime gegen starke Säuren ist es möglich, dieselben in 50prozentiger Schwefelsäure elektrolytisch zu Aminen zu reduzieren, wenn man die Kathodenlauge durch starke Kühlung auf niedriger Temperatur hält und mit — nach Tafel (Zeitschr. f. physik. Chemie 34, S. 190 und Ber. 33, S. 2212) — präparierten Bleikathoden arbeitet. Bei der Reduktion des Acetoxims wird eine Lösung von 100 g Acetoxim in 500 ccm 50prozentiger

Schwefelsäure mit 16 Amp. an einer Bleikathode von 5 qdm bei einer Temperatur unter 20 Grad C. reduziert. Die Operation dauert $3^1/_4$ Stunden; die Ausbeute beträgt 66 Proz. der Theorie. Ferner wird beschrieben: Die Reduktion des Benzaldoxims, des Benzophenonoxims und des Kampferoxims.

Klasse 12q, Nr. 143197, **Knudsen**, Dr. P., **Bremen.** Verfahren zur Darstellung der Aminbasen der fetten und aromatischen Reihe durch elektrolytische Reduktion. — Vom 2. August 1902 ab.

Der Verfasser hat gefunden, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der sogenannten Schiffschen Basen, welche durch Kondensation aus Aldehyden mit Ammoniak oder seinen Derivaten entstehen, starken Säuren gegenüber klein genug ist, um sie noch bei Gegenwart der letzteren unter besonderen Vorsichtsmaßregeln elektrolytisch reduzieren zu können. Man muß aber sowohl beim Auflösen der Basen in der Säure, als auch während der Reduktion selbst durch gute Kühlung dafür sorgen, daß die Temperatur möglichst wenig über 0 Grad C. steigt. Als Kathodenmaterial empfehlen sich am besten die nach Tafel (s. das vorhergehende Referat) präparierten Bleielektroden; oft geht es auch mit Kupfer, Nickel und Quecksilber. Zur Darstellung von Äthylamin werden 30 g Äthylidenimin bei —12 Grad C. langsam in 140 ccm 50prozentige Schwefelsäure eingetragen; dann wird im Kathodenraum bei etwa 0 Grad C. mit 4 Amp. reduziert; im Anodenraum ist 50prozentige Schwefelsäure. Nachdem die theoretische Menge Ampèrestunden verbraucht ist, wird etwas Aldehyd abgeblasen, alkalisch gemacht und das entstandene Äthylamin abdestilliert. Ferner wird beschrieben die Darstellung von Methylamin, Methyläthylamin, Diäthylamin, Benzylamin, Methylbenzylamin, Methylanilin, Benzylanilin. Zahlenangaben über Ausbeuten fehlen.

Klasse 12q, Nr. 148054, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe. — Vom 3. Februar 1903 ab.

In der Patentschrift Nr. 143197 wird die Ansicht vertreten, daß die elektrolytische Reduktion der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Ammoniak nur in starker Säure möglich ist. Hier wird nun festgestellt, daß man auch in neutraler oder ammoniakalischer Lösung mit sehr guten Ausbeuten an Amin die Reduktion durchführen kann, während z. B. ein Arbeiten in natronalkalischer Lösung gar kein Amin ergibt. Bei diesem Verfahren braucht nicht so sorgfältig auf niedrige Temperatur gesehen zu werden wie bei dem

des Patentes Nr. 143197, indessen ist es auch ratsam, die Kathodenlauge nicht wärmer als + 20 Grad C. werden zu lassen. Bei der Reduktion von Hexamethylentetramin z.B. wird Anoden- und Kathodenraum mit einer Lösung von Natriumsulfat gefüllt, im Kathodenraum 140 g Hexamethylentetramin aufgelöst und bei 3,5 Volt Spannung mit 3 Amp./qdm reduziert; das auf der Kathodenseite auftretende Alkali wird durch Zutropfen von Schwefelsäure neutralisiert. Nachdem die berechnete Menge Strom durchgegangen ist, wird das Gemisch von Methylamin und Trimethylamin durch Zusatz von Alkali freigemacht und getrennt. Es wird noch ein Beispiel mit Ammoniumsulfat als Elektrolyt angegeben und ein weiteres, in welchem Formaldehyd zur Ammoniumsulfatlösung zutropft.

Klasse 12q, Nr. 147943, **Lilienfeld**, Dr. M., **Berlin.** Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Amidokohlenwasserstoffen. — Vom 25. Oktober 1902 ab.

Von der Kolbeschen Darstellung des Äthans (Annalen 69, S. 257) ausgehend, findet der Verfasser des vorliegenden Patentes, daß man bei Nitro- und Amidokarbonsäuren zu ganz besonders guten Resultaten kommt, wenn man zur Elektrolyse an Stelle der Alkalisalze die Kupfersalze verwendet.

In den angegebenen Beispielen werden aus Glykokollkupfer 95 Proz. Äthylendiamin dargestellt mit 1 Amp./qdm, Benzidin aus p-Amidobenzoësäure mit 82 Proz. Ausbeute, Dinitrodiphenyl mit 71 Proz. aus paranitrobenzoësaurem Kupfer.

Daß diese Reaktion so glatt verlaufen soll, ist recht merkwürdig, noch merkwürdiger aber, daß nach einer Angabe des Patentes die Kupfersalze dieser Säuren besser leiten, als die Alkalisalze.

Klasse 12, Nr. 109012, **Darmstädter**, Friedrich, **Darmstadt.** Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bad. — Vom 13. Januar 1897 ab.

Nach dem vorliegenden Patent soll bei der elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen durch Zusatz von Chromsalzen, die in Chromsäure übergehend als Sauerstoffüberträger wirken, die Ausnutzung des Stromes sehr gehoben werden. Gegenüber einer elektrolytischen Regeneration der Chromsäure aus den Chromsulfatlaugen hat ein solches Verfahren den Vorteil, daß die Stromausbeute sehr hoch wird, da die entstehende Chromsäure stets wieder verbraucht wird und nie in nennenswerter Menge im Bade ist, während sie bekanntlich bei der eigentlichen Regeneration nur etwa 70 Proz. beträgt. Auch

ist es bei dem vorliegenden Verfahren sehr häufig möglich, ohne Diaphragma auszukommen, wenn nämlich die entstehenden Oxydationsprodukte, wie z. B. Phtalsäure und Anthrachinon, vom elektrolytischen Wasserstoff nicht wieder reduziert werden. Ferner ist niemals ein für die Oxydation schädlicher Überschuß an Chromsäure vorhanden. Man soll nach diesem Verfahren leicht Chinon aus Anilin, Acetaldehyd aus Äthylalkohol, Anthrachinon aus Anthracen und Phtalsäure aus Naphtalin in guter Ausbeute gewinnen. Unlösliche Substanzen soll man vorteilhaft in einer vom Bade abgetrennten, aber mit ihm in guter Kommunikation stehenden Abteilung während der Oxydation unterbringen.

Vergleiche dazu als Kritik dieser Angaben Le Blanc, Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen, Seite 98.

Klasse 12h, Nr. 117129, **Boehringer,** C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. — Vom 20. April 1899 ab. — Erloschen August 03.

Von F. Darmstädter ist vorgeschlagen worden (siehe voriges Referat), den anodischen Sauerstoff durch Zusatz von Chromsalzen zu binden, die dabei in Chromsäure übergehen, und ihn auf diese Weise zur Oxydation von organischen Körpern zu benutzen. Im vorliegenden Patent wird nun angegeben, daß man auch Mangansalze ausgezeichnet als Überträger des anodisch entwickelten Sauerstoffes benutzen kann. Es gelingt auf diese Weise Oxydationen auszuführen, die elektrolytisch bisher nicht zu erreichen waren. So hatte Elbs durch elektrolytische Oxydation (Zeitschr. f. Elektrochemie 95/96, S. 245) das Paranitrotoluol nur zum Paranitrobenzylalkohol oxydieren können. Beim Zusatz von Mangansalzen kommt man an Bleianoden leicht zu Paranitrobenzoësäure. Auch kann man nach diesem Verfahren aus Anilin oder Hydrochinon zum Chinon kommen, was von Liebmann (Zeitschr. f. Elektrochemie 2, S. 497) vergeblich versucht worden war. Als Beispiele werden angeführt: Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, Darstellung von Chlor und Mangandioxyd aus Manganchlorürlösung, Oxydation von Paranitrotoluol zu Paranitrobenzoësäure, von Anilin und von Hydrochinon zu Chinon.

Klasse 12o, Nr. 152063, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen. — Vom 18. Februar 1902 ab.

In der Patentschrift Nr. 109012 werden als Sauerstoffüberträger Chromverbindungen, in der Patentschrift Nr. 117129 Manganverbin-

dungen vorgeschlagen. Hier wird nun festgestellt, daß Zugabe von Cerverbindungen bei der elektrolytischen Oxydation organischer Körper gute Dienste leisten. An Bleielektroden gehen die Cerosalze leicht und mit nahezu vollständiger Stromausnutzung in Cerisalze über; es ist möglich, auch wenn man kein Diaphragma anwendet, mehr als 90 Proz. des Cerosalzes in Cerisalz zu verwandeln, obgleich mit der Anreicherung des ersteren die Stromausnutzung allmählich schlechter wird. Da nun die Cerisalze auch in starker Verdünnung noch sehr kräftig oxydierend wirken, so braucht man nur wenig Cersalz, so daß die Reduktionswirkung der negativen Elektrode den Cerisalzen gegenüber wegen ihrer geringen Konzentration sehr zurücktritt. Im Vergleich mit den Chromsalzen bieten die Cersalze den Vorteil der besseren Stromausnutzung und der Ungiftigkeit. Die Mangansalze übertreffen sie an oxydierender Kraft sehr erheblich; das stimmt auch damit überein, daß Cerisalze den Leitern erster Klasse ein außerordentlich hohes Potential erteilen (vgl. die britische Patentschrift Nr. 21566/1900). Während beim Zusatz von Mangansalzen schwieriger oxydierbare Substanzen, wie Naphtalin, Anthracen usw., gar nicht vom Strom angegriffen werden, erzielt man bei Zusatz von Cerverbindungen ohne Diaphragma eine glatte Oxydation. Bei der Oxydation von Anthracen z. B. wird in einem Bleigefäße eine 20prozentige Schwefelsäure, die etwa 2 Proz. Cerosulfat enthält, mit dem zu oxydierenden Anthracen tüchtig verrührt und ohne Anwendung eines Diaphragmas bei einer Spannung von 2,8 bis 3,5 Volt und einer Stromdichte bis zu 0,5 Amp./qdm elektrolysiert. Die Temperatur ist anfangs 80 bis 90 Grad C., am Schlusse 100 Grad; der Prozeß ist beendet, wenn die Lösung gelb wird. Die Ausbeute an Anthrachinon ist fast quantitativ; das Produkt ist sehr rein. Ähnlich verläuft die ebenfalls beschriebene Oxydation von Naphtalin zu Phtalsäure und von Phenanthren zu Phenantrenchinon.

Klasse 12, Nr. 109051, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim, und **Messinger**, Dr. Karl, **Budapest.** Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten. — Vom 4. Oktober 1898 ab.

Der Patentanspruch lautet: „Verfahren zur Elektrolyse von Nichtelektrolyten, darin bestehend, daß man in einem Zersetzungsbade mit diesen Nichtelektrolyten durch Hindurchsaugen oder Hindurchpressen durch poröse Leiter erster Klasse auf oder in den genannten Leitern eine Elektrode ausbildet, worin der Nichtelektrolyt die Stelle eines Depolarisators vertritt.“

Das Verfahren bietet eine interessante Lösung der Frage, wie man Nichtelektrolyten elektrolysieren kann, ohne sie in einem der üblichen Mittel, starke Säuren und Basen oder organische Solventien, lösen oder aber energisch rühren zu müssen. In der Elektrochemie empfehlen sich starke Säuren als Lösungsmittel wenig, weil sie die komplizierte Apparatur angreifen, auch sind sie oft in großem Überschuß notwendig. Organische Solventien erfordern stets einen Kühler und geben meist zu Nebenreaktionen und Verschmierungen des Diaphragmas Veranlassung. In der organischen Technik wird selten in vollständiger Lösung gearbeitet, sondern fast immer in einer Emulsion, die durch einen Rührer stets neu gebildet wird. Der elektrochemische Apparat wird aber durch eine Rührvorrichtung immer sehr viel komplizierter und weniger betriebssicher, so daß das vorliegende Verfahren, welches eine stets sich erneuende Emulsion ohne Rührer herstellt gerade an dem Orte, wo sie gebraucht wird, theoretisch recht interessant ist; ob es sich technisch wirklich bewährt, scheint noch nicht festzustehen.

Im Beispiel wird Nitrobenzol mit einem Überdruck von etwa 0,5 Atmosphären durch einen Kohlenzylinder gedrückt, welcher Kathode ist. Das an der Oberfläche in feiner Verteilung in die verdünnte Schwefelsäure austretende Nitrobenzol wird sofort reduziert und kann, wenn man die Temperatur des Bades unterhalb 25 Grad C. hält, als Phenylhydroxylamin der Lösung mit Äther entzogen werden; die Badspannung beträgt bei einer Stromdichte von 2 Amp./qdm 2,5 bis 3 Volt.

Klasse 12o, Nr. 123554, **Nithack,** Dr. Richard, **Nordhausen.** Verfahren zur elektrolytischen Hydrierung, Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen. — Vom 5. November 1899 ab.

Patentanspruch: „Verfahren zur Hydrierung, Reduktion und Oxydation von festen, nichtleitenden, organischen Verbindungen, gekennzeichnet durch die Einwirkung elektrolytisch naszierenden Wasserstoffes oder Sauerstoffes auf die zu Elektroden geformten Gemische der pulverförmigen organischen Verbindungen mit pulverförmigen Leitern erster Klasse.“ Dieses Verfahren versucht ähnlich wie das des Patentes Nr. 109051 (siehe das vorhergehende Referat) die sonst bei den organischen Nichtelektrolyten nötige starke Rührung zu umgehen, indem es den feinst gepulverten Nichtelektrolyten mit ebenso fein gepulvertem Graphit in Briketts preßt und diese der Elektrolyse aussetzt. Es ist nötig, daß der durch die Elektrolyse neu gebildete Stoff sich von der Brikettelektrode ablöst, entweder als Öl, wie bei dem Beispiel der Reduktion von Benzoësäure zu Benzaldehyd, oder aber in Lösung gehend als Säure in der alkalisch zu wählenden Lauge, als Base in dem sauren Elektrolyten.

Nachträge.

In der Zeit vom 1. Januar 1905 bis zum Mai 1906 sind folgende Patente erteilt worden.

I. Teil. Anorganische Elektrochemie.

I. Leichtmetalle.

Klasse 40c, Nr. 158574, **Ashcroft,** Edgar Arthur, **Weston** (England). Verfahren zur Gewinnung von Alkalimetallen, insbesondere von Natrium, mit Hilfe einer auf elektrolytischem Wege hergestellten schmelzflüssigen Legierung des Alkalimetalls mit Blei o. dergl. 9. 10. 03.

Es wird eine zweikammerige Zelle verwendet, deren Kammern durch eine Schicht von geschmolzenem Blei in Verbindung stehen. In der ersten Kammer wird Kochsalz zersetzt und Bleinatrium gebildet, das in der zweiten Kammer als Anode fungiert. In dieser besteht der Elektrolyt aus Ätznatron (oder einem Alkalisalz). Da das abgeschiedene Natrium von dem Bleinatrium geliefert wird, so wird kein Ätznatron, sondern nur Kochsalz verbraucht.

Der Nutzen des Verfahrens würde sein, daß man nicht mehr von dem teuren Ätznatron auszugehen brauchte. Dieser Vorteil dürfte jedoch durch die teurere Apparatur und die Notwendigkeit, sehr hohe Temperaturen anzuwenden, aufgehoben werden.

Klasse 40c, Nr. 160540, **Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg.** Verfahren zur Gewinnung von Natrium durch Elektrolyse eines schmelzflüssigen Gemisches von Chlornatrium und einem Alkalifluorid. 20. 7. 04.

Die Darstellung von Natrium aus Kochsalz ist bekanntlich wegen des hohen Schmelzpunktes dieses Salzes praktisch unmöglich. Zur Herabsetzung des Schmelzpunktes ist bisher ein Zusatz von Chlorkalium und einem Erdalkalichlorid oder von Fluornatrium vorge-

schlagen worden; aber diese Gemische schmelzen noch zu hoch oder haben andere Übelstände. Besser soll der Zweck durch einen Zusatz von Fluorkalium (oder einer Mischung von Chlorkalium und Fluornatrium) erreicht werden.

Vgl. Patent Nr. 153731 (S. 7).

Klasse 40c, Nr. 163412, **Mewes**, Rudolf, **Berlin**. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metallen oder Metalllegierungen aus ihren Oxyden, Karbonaten, Aluminaten u. dergl. unter Beimischung von Kohle und einem geeigneten Flußmittel aus Halogenverbindungen. 14. 8. 03.

Das Verfahren soll die ununterbrochene Darstellung von Magnesium, Calcium, Aluminium aus den Rohprodukten, wie Magnesiumkarbonat, Dolomit, Kalk, unter Benutzung anderer Rohstoffe, wie Chlormagnesium, Carnallit, Kryolith usw., gestatten.

Der verwendete elektrische Ofen ist zweiteilig; in dem ersten Teile wird das Metallhaloid elektrolysiert, in dem zweiten streicht das freigemachte Halogen über ein glühendes Gemisch der genannten Sauerstoffverbindungen mit Kohle, wodurch unter Verbrennung der Kohle zu Kohlenoxyd oder Kohlensäure wieder Metallhaloid entsteht, das in den ersten Teil des Ofens abfließt.

Klasse 40c, Nr. 163413, **Haag**, Eduard, **Schöneberg** b. Berlin, und **Glinicke**, Franz, **Berlin**. Vorrichtung zur ununterbrochenen Verarbeitung von schmelzflüssigem Carnallit und anderen Haloiddoppelsalzen der Erdalkalimetalle. 20. 1. 04.

Die Schmelze fließt von der über der Kathode angebrachten Anode nach unten und gelangt nach dem Passieren der Kathode in einen zuunterst gelegenen Sammelraum, der ein oben angesetztes Überlaufrohr für das Leichtmetall und ein vom Boden ausgehendes syphonartiges Ablaufrohr für die schwereren Rückstände trägt. Das Aufsteigen der abgeschiedenen Metallkügelchen wird nach Patent Nr. 125004 (s. S. 5) durch eine Schicht Asbest unter dem Anodenkörper vermieden.

II. Alkalien und Halogene.

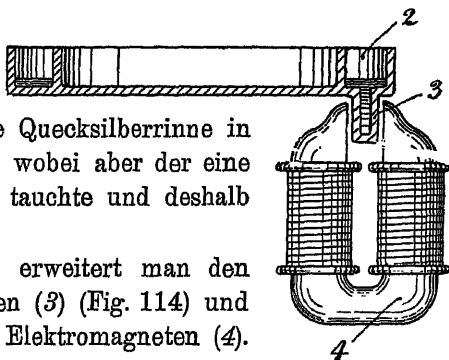
Klasse 12l, Nr. 158590, **Andersson**, Robert Fredrik, **Vesteras**. Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Verwendung einer flüssigen Kathode. 2. 12. 02.

Das Quecksilber, das die Kathode bildet, soll auf elektrodynamischem Wege — nicht durch mechanische Mittel — in Rota-

tion versetzt werden. Es war schon bekannt, dies dadurch zu erreichen, daß man die vom Zersetzungsstrom durchflossene Quecksilberrinne in ein magnetisches Feld brachte, wobei aber der eine Magnetpol in den Elektrolyten tauchte und deshalb bald zerfressen wurde.

Fig. 114.

Um dies zu vermeiden, erweitert man den Boden der Rinne (*2*) zu Taschen (*3*) (Fig. 114) und bringt diese in das Feld des Elektromagneten (*4*).

Vgl. Patent Nr. 169293 (S. 211).

Klasse 121, Nr. 158968, **la Cour**, Poul, **Askow**, und **Rink**, Johan, **Kopenhagen.** Vorrichtung zum Formieren und Auswaschen von Quecksilberkathoden unter gleichmäßigen Bedingungen. 6. 11. 01.

Das Quecksilber strömt, wie bekannt, als endloses Band unter den in ziemlich weiten Abständen hintereinander angebrachten Anodenzellen hin, so daß breite Auslaugeräume zwischen je zwei Anodenzellen entstehen. Damit nur schwaches Amalgam entsteht (und die Auslaugung möglichst vollkommen ist), ist in jeder Anodenzelle in der Bewegungsrichtung des Quecksilbers nur eine Anode angebracht.

Klasse 12h, Nr. 160750, **Arzano**, C., **Forest** b. Brüssel. Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Flüssigkeiten jeder Art. 24. 9. 02.

Das Verfahren wird so ausgeführt, daß man den Elektrolyten zu beiden Seiten des senkrecht stehenden Diaphragmas frei herabrieseln läßt, wobei die Elektroden, schräg nach dem Diaphragma zu abfallende Platten oder Bleche, bis auf einige Millimeter an das Diaphragma heranreichen.

Klasse 121, Nr. 160967, **Heibling**, Joseph, **Fos** (Ober-Garonne). Verfahren zur Herstellung von Ätznatron und Ätzkali, Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse wässeriger Lösungen von Alkalichloriden. 12. 7. 03.

Das Verfahren geht in zwei getrennten Operationen vor sich: zunächst wird Alkalichloridlösung mit Kathoden aus Kohle und Anoden aus versilbertem Blei zersetzt, wobei Wasserstoff entweicht und Ätzalkali und Chlorsilber entsteht. Hierauf erneuert man den Elektrolyten und elektrolysiert in umgekehrter Richtung, wodurch das Chlorsilber wieder zu Silber reduziert und Chlor entwickelt wird.

Die Alkalilauge soll trotz der Löslichkeit des Chlorsilbers in Alkalichloridlösungen keine Spur Silber enthalten und die Spannung nur 2,5 Volt betragen.

Das Verfahren ist natürlich praktisch nicht ausführbar, einmal wegen der Verwendung von Silber, zweitens wegen der doppelten Zersetzungsarbeit.

Klasse 12h, Nr. 162361, **Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg.** Verfahren der Elektrolyse in mit Diaphragma ausgerüsteten Zellen. 23. 4. 03.

Das Verfahren betrifft im wesentlichen die Elektrolyse von Alkalichloriden und bezweckt, die durch die Ionenwanderung und Diffusion bewirkte Wiedervereinigung von Alkali und Chlor zu verhindern. Um dies zu erreichen, bringt man in dem Diaphragma Kanäle an, die z. B. im Zickzack und sehr spitzwinklig zu der Diaphragmenoberfläche verlaufen. Durch diese Kanäle läßt man den Elektrolyten aus dem Anoden- in den Kathodenraum strömen, so daß er das Diaphragma fortwährend von den wandernden Diffusions- usw. Produkten reinigt. Die Diffusions- und die elektrische Strömung erfolgt hierbei kaum anders, als wenn die Kanäle nicht vorhanden wären, also fast senkrecht zu dem Wege der Spüllösung.

Die Ausbeute soll 90 Proz. bei einer Endkonzentration von 200 g Ätznatron im Liter betragen.

Klasse 12h, Nr. 164720, **Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg.** Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktionen bei elektrolytischen Prozessen. 23. 4. 03.

Bei der Zersetzung der Alkalichloride soll das Vordringen der kathodischen Zersetzungsprodukte gegen die Anode dadurch verhindert werden, daß der Elektrolyt in der Richtung von der

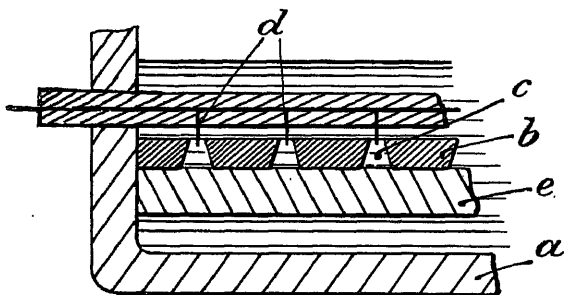



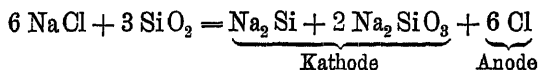
Fig. 115.

Anode zur Kathode fließend die Anode fortwährend kräftig bespült, was im allgemeinen bekannt ist. Bei dem vorliegenden Verfahren wird dieser Zweck dadurch erreicht, daß die Anode in feine Drähte oder dergl. zerteilt ist, die in enge Öffnungen eines nichtleitenden unporösen Körpers hineinragen (Fig. 115). *a* ist das Gefäß, *b* der

unporöse Körper mit Öffnungen *c*, *dd* sind die Anodenspitzen, *e* ein sehr durchlässiges Diaphragma aus Salz, Glaspulver o. dergl.

Klasse 12l, Nr. 165487, **Wunder**, Justin, **Nürnberg.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd oder Alkalikarbonat leicht überführbaren Alkaliverbindungen neben Chlor. 14. 9. 04.

Eine sulfatfreie Mischung von Alkalichlorid und Kieselsäure wird ungefähr bei der Schmelztemperatur des Alkalichlorids elektrolysiert. Das Alkalimetall wird nicht an der Kathode frei, sondern geht mit der Kieselsäure eine Verbindung ein, die sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu Silikat auflöst. An der Anode wird Chlor abgeschieden:

$$6\,NaCl + 3\,SiO_2 = \underbrace{Na_2Si + 2\,Na_2SiO_3}_{\text{Kathode}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Anode}}$$

Die Mischung besteht zweckmäßig aus 5 Teilen Kochsalz und 2 Teilen Kieselerde. Die Zersetzungsspannung beträgt nur 2,5 Volt.

Vgl. Patent Nr. 120687 (S. 33).

Klasse 12l, Nr. 169293, **Ashcroft**, Edgar Arthur, **Weston** (Cheshire, Engl.). Vorrichtung zur Elektrolyse von Salzen unter Verwendung einer flüssigen Metallkathode. 10. 11. 03.

Die Vorrichtung soll z. B. bei der Darstellung von Ätznatron aus geschmolzenem Kochsalz unter Verwendung einer Bleikathode angewendet werden. Das Blei soll dadurch beständig in Umlauf erhalten werden, daß es von den Kraftlinien eines magnetischen Feldes durchflossen wird, und zwar ist der eine Magnetpol unter dem Gefäß, in welchem das Bleinatrium entsteht, und der andere unter dem Gefäß angebracht, in welchem das Natrium wieder abgegeben wird. Diese Gefäße sind durch Kanäle verbunden.

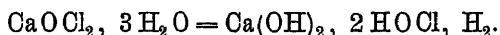
Vgl. Patent Nr. 158590 (S. 209).

IV. Oxydierte Salze.

Klasse 12i, Nr. 159747, **Landolt,** Dr. Hans, **Turgi.** Verfahren zur Darstellung von Chloraten der Alkalien und alkalischen Erden durch Elektrolyse. 31. 5. 04.

Das Verfahren beruht darauf, daß der zu elektrolysierenden Chloridlösung eine kleine Menge Chlorkalklösung zugesetzt wird. Dadurch bildet sich auf der Kathode ein Überzug von Kalk, der die oxydierten Salze vor der Reduktion schützt, während an der

Anode freie unterchlorige Säure entsteht, die auf das vorhandene Hypochlorit kräftig oxydierend einwirkt:

$$CaOCl_2, 3H_2O = Ca(OH)_2, 2HOCl, H_2.$$

Es werden z. B. zu 100 l gesättigter Kochsalzlösung 2 l klare Chlorkalklösung mit 50 g wirksamem Chlor im Liter zugesetzt. Man erhält bei einer Stromausbeute von über 80 Proz. eine Lösung mit 600 bis 700 g Natriumchlorat im Liter. Auf ähnliche Weise kann Bariumchlorat dargestellt werden. Die Bariumchloridlösung enthält zweckmäßig etwas Chlornatrium.

Klasse 12m, Nr. 163541, **Chemische Fabrik in Billwärder vorm. Hell & Sthamer, Akt.-Ges., Hamburg.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Natriumchromat aus Chromeisenstein. 28. 2. 04.

100 Teile Chromeisenstein und 150 bis 200 Teile Ätznatron werden in einem eisernen Tiegel, der zugleich als Anode dient, eben geschmolzen; die Kathode bildet ein Eisenstab, der unten mit einem halbkugeligen Ansatz versehen ist. Während der Elektrolyse wird ein kräftiger Luftstrom nahe der Kathode auf die Schmelze geblasen. Die Spannung beträgt 3 Volt.

Das abgeschiedene Natriummetall verbrennt zu Natriumsuperoxyd, und dieses schließt den Chromeisenstein in 1 bis 2 Stunden auf. Aus der Schmelze wird das überschüssige Ätznatron wiedergewonnen.

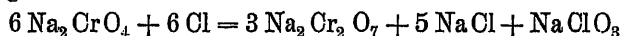
Klasse 12n, Nr. 163813, **Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung von Mangansuperoxydsulfat. 14. 7. 03.

Während bei der Elektrolyse von Manganosulfat in der Kälte nur Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ entsteht, bildet sich unter anderen Bedingungen Mangansuperoxydsulfat $Mn(SO_4)_2$. Geeignet ist eine Lösung von 400 Teilen Mangansulfat $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ in 4330 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 45 Grad Bé., die in einer Zelle mit Pukallschem Diaphragma mit Anoden von Blei bei 50 bis 60 Grad oxydiert wird. Die Kathode ist Blei in Schwefelsäure von 45 Grad Bé., die Anodenstromdichte 5 bis 16 Amp./qdm.

Ebenso entsteht Mangansuperoxydsulfat bei Anwendung von Anoden aus Mangan oder Ferromangan und starker Schwefelsäure (60 Grad Bé.). Die Stromdichten müssen hoch sein, die Temperatur soll 20 bis 30 Grad betragen.

Klasse 12m, Nr. 164881, **Gibbs**, Arthur Edward, **Niagara Falls.** Verfahren zur Überführung von Monochromat in Bichromat unter Gewinnung von Chlorat. 18. 3. 04.

Es wird entweder in eine gesättigte Lösung von normalem Chromat Chlor geleitet, zweckmäßig bei 70 bis 80 Grad, bis die der Gleichung

$$6\,Na_2CrO_4 + 6\,Cl = 3\,Na_2Cr_2O_7 + 5\,NaCl + NaClO_3$$

entsprechende Reaktion vollendet ist, oder das Chlor wird in der Lösung elektrolytisch erzeugt. In diesem Fall wird in einer durch ein Diaphragma aus Asbest o. dergl. geteilten Zelle eine Lösung von normalem Chromat und Chlornatrium mit Anoden aus Platin oder Kohle zersetzt. Die Temperatur soll 70 bis 80 Grad, die Stromdichte $^1/_3$ bis $^1/_2$ Amp./qcm sein.

Die Lösungen können auch getrennt werden, so daß das Chlorid in die Kathoden-, das Chromat in die Anodenzelle kommt.

Klasse 12i, Nr. 170311, **Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg**, und **Müller**, Dr. Erich, **Dresden.** Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse (Zusatz zum Patent Nr. 155805). 28. 8. 04.

Das Verfahren bezweckt wie das Verfahren nach dem Hauptpatent die Erreichung eines möglichst hohen Anodenpotentials (durch Verzögerung der Sauerstoffentwicklung). Außer Fluorionen eignen sich hierzu das Cl-, das ClO_4- und das Cr_2O_7-Ion. Beispielsweise geht die Sauerstoffentwicklung durch Zusatz von 0,5 Proz. Chlorwasserstoff von 80 auf 25 Proz. zurück.

VIII. IX. Ozon. Stickstoffverbindungen.

Klasse 12h, Nr. 160090, **Westdeutsche Thomasphosphatwerke, G. m. b. H., Berlin.** Apparat zum Behandeln von Gasen, Dämpfen u. dergl. mit elektrischen Funken (Zusatz zum Patent Nr. 157629). 11. 9. 01.

Der Apparat besteht aus einer von einer Riemenscheibe *b* (Fig. 116) angetriebenen Welle *a*, die in eine exzentrische Spitze *c* endigt. Das Ende der Achse kann bis auf die Spitze mit Isoliermaterial *f* überzogen sein. Es ragt in den offenen Trichter *d* hinein, aus dem das Gas mittels des Abzugsrohres *e* abgesaugt wird. Verbindet man *a* und *d* mit den Polen eines Funkeninduktors und läßt die Welle rotieren, so entsteht ein kreisförmiges kontinuierliches

Funkenband, das von der zu behandelnden Luft usw. durchströmt werden muß.

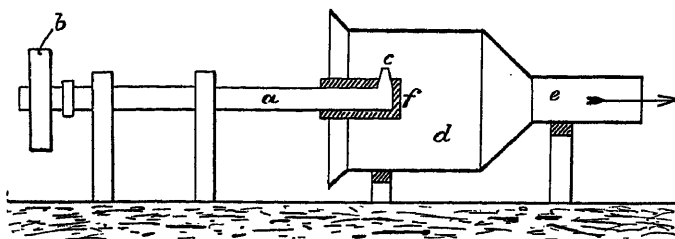



Fig. 116.

Man kann auch den Trichter vorn schließen, die Welle durch eine Stopfbüchse einführen und das Gas durch die hohle Welle und die hohle Spitze *c* eintreten lassen.

Klasse 12i, Nr. 162911, **de Frise,** Graf Henry Jacques Wessels, **Paris.** Luftozonisierungsapparat. 30. 5. 03.

Der Apparat gehört zu den bekannten Vorrichtungen (vgl. z. B. Patent Nr. 103659, S. 77), bei denen der eine Pol eine halbzylindrische Rinne bildet, in der halbkreisförmige Scheiben angebracht sind, die den zweiten Pol bilden. Diese Scheiben (*g* in Fig. 60, S. 77) sind nun auf ihrem Umfange mit Spitzen versehen, und die Rinne (*b*) wird auf der Rückseite mit Wasser gekühlt.

Klasse 12h, Nr. 168601, **Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Verminderung der Phasenverschiebung im Stromkreise bei der Behandlung von Gasen mit elektrischen Flammenbögen. 8. 6. 04.

Zur Regulierung der Stromstärke beim Speisen von Flammenbögen mit Wechsel- oder pulsierendem Gleichstrom wurden bisher Drosselspulen benutzt. Die starke Selbstinduktion bewirkt aber eine sehr große Phasenverschiebung, wodurch der Leistungsfaktor auf einen sehr kleinen Wert herabgedrückt und die Ausnützung der Anlage unzulässig verringert wird.

Der Leistungsfaktor läßt sich wesentlich durch Anwendung von Transformatoren anstatt der Drosselspulen vergrößern. Hierbei werden sowohl die primären wie die sekundären Ströme des Transformators zur Bildung von Flammenbögen benutzt.

Klasse 12h, Nr. 170585, **Aktieselskabet det Norske Kvälstofkompagni, Christiania.** Ofen zur Behandlung von Gasen mit einer

in einem schmalen Ofenraume durch einen Magneten scheibenartig ausgebreiteten elektrischen Flamme. 19. 7. 04.

Noch nicht im Druck erschienen.

X. Schwermetalle.

Klasse 40c, Nr. 158545, **Edelmann & Wallin, Charlottenburg.** Verfahren zur Gewinnung von Zink im elektrischen Ofen unter Benutzung einer von der Beschickung umgebenen rohrförmigen Elektrode. 24. 7. 03.

Die Verdichtung der im elektrischen Ofen erzeugten Zinkdämpfe macht wegen der Beimengung großer Mengen von Kohlenoxyd, Luft und Feuchtigkeit große Schwierigkeiten. Um die Beschickung vorzuwärmen und den Druck der Gase zu regeln, ist die eine Elektrode als Glocke *a* (Fig. 117) ausgebildet, in die die Dämpfe zunächst eintreten. Innerhalb der ringförmigen zweiten Elektrode *b* sitzt das in die Glocke hineinragende Abführungsrohr *e*, das die Gase in den von den abziehenden Gasen erwärmten Verdichtungsraum *f* führt.

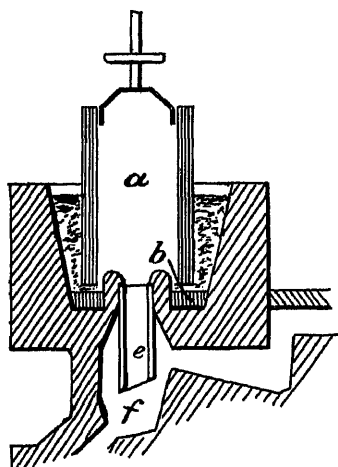



Fig. 117.

Klasse 40c, Nr. 160046, **Borchers,** Dr. Wilhelm, **Aachen, Franke,** Rudolf, **Eisleben,** und **Günther,** Dr. Emil, **Aachen.** Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Darstellung von Reinkupfer unter Verwendung des Kupfersteins als Anodenmaterial in einem aus sauren Kupfersulfatlösungen bestehenden Elektrolyten. 5. 10. 04.

Die unmittelbare elektrolytische Verarbeitung von Kupferstein soll hauptsächlich daran gescheitert sein, daß die Anoden sich mit Rückständen (Schwefel) bedecken, so daß die Badspannung unzulässig steigt. Dies soll sich durch Verwendung eines Steines von 72 bis 80 Proz. Kupfergehalt vermeiden lassen. Der Stein ist also zunächst durch die bekannten Flammofen- oder Konverterprozesse auf diese Konzentration zu bringen und dann zu Anoden zu vergießen.

Klasse 40c, Nr. 162535, **Société Anonyme Metallurgique „Procédés de Laval“, Brüssel.** Verfahren zur Gewinnung von Metallen, welche bei der in elektrischen Strahlungsöfen herrschenden Temperatur flüchtig sind (Zusatz zum Patent Nr. 148439). 12. 10. 02.

Nach dem Verfahren nach dem Hauptpatent sollen auch andere Metalle als Zink, z. B. Blei, Gold und Silber, gewonnen werden können. Die hierbei entwickelten Gase und Dämpfe werden gemäß Patent Nr. 157603 (S. 118) durch eine von der Beschickung freigelassene Öffnung abgeführt.

Klasse 40c, Nr. 162762, **Kaiser,** Dr. Karl, **Berlin.** Verfahren zur elektrothermischen Gewinnung von Zinkoxyd aus Erzen und Hüttenerzeugnissen. 20. 9. 04.

Die Erze usw., die das Zink (nötigenfalls nach vorheriger Röstung) als Oxyd, Karbonat oder Silikat enthalten, werden ohne Zusatz reduzierender Stoffe im elektrischen Ofen erhitzt. Trotzdem die Beschickung schmilzt, wird das Zink sehr vollständig als Oxyd verdampft.

Klasse 40c, Nr. 162785, **Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.** Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus Sulfatlösungen. 21. 11. 03.

Die Verbesserung besteht darin, daß die anodische Stromdichte ein Vielfaches der Stromdichte an der Kathode beträgt. Dadurch wird die Bildung von Ozon und Überschwefelsäure an der Anode wesentlich befördert, und diese Verbindungen wirken desoxydierend auf den kathodischen Wasserstoff.

Wegen der geringen Größe der Anoden kann man nunmehr Platin als Material dafür verwenden.

Klasse 40c, Nr. 163448, **Ganz & Comp.,** Eisengießerei und Maschinenfabrik-Akt.-Ges., **Ratibor.** Vorrichtung zum Auslaugen von Metallen aus Erzen und anderen metallhaltigen Stoffen. 27. 8. 04.

Die Auslaugelösung wird elektrolytisch hergestellt und die Auslaugung wesentlich in demselben Gefäße, aber von der Elektrolyse getrennt, vorgenommen. Die Erzschicht kann daher eine unbegrenzte Stärke haben und braucht den Strom nicht zu leiten.

Die Wanne ist zu diesem Zweck durch einen durchlässigen falschen Boden in einen zur Aufnahme des auszulaugenden Gutes dienenden oberen und einen zur Elektrolyse dienenden unteren

Raum zerlegt, in dem die durch ein Diaphragma getrennten Elektroden gleichmäßig verteilt und möglichst nahe beieinander angeordnet sind. Um die Bildung basischer Niederschläge an den Diaphragmen zu vermeiden, sind die rohrförmigen Diaphragmen, die die Kathoden umschließen, in Form eines Rostes über den Anodenplatten angebracht und werden von dem aufsteigenden Elektrolyten umspült.

Vgl. das folgende Zusatzpatent Nr. 168648.

Klasse 40c, Nr. 168648, **Ganz & Comp.**, Eisengießerei und Maschinenfabrik-Akt.-Ges., **Ratibor.** Vorrichtung zum Auslaugen von Metallen und anderen metallhaltigen Stoffen (Zusatz zum Patent Nr. 163448). 27. 8. 04.

Die Vorrichtung soll ein dichtes Einsetzen der Diaphragmenrohre und ein leichtes Wechseln der Kathoden ermöglichen.

Klasse 40c, Nr. 169208, **Gin**, Gustave, **Paris.** Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen. 2. 8. 02.

Es ist schon vorgeschlagen worden, blei- und silberhaltige Zinkerze im Schachtofen mit nur soviel Kohle zu verarbeiten, daß nur Blei und Silber reduziert werden und fast alles Zink in die Schlacke geht. Dies ist aber schwer zu erreichen, wenn gleichzeitig Kohle für die Heizung vorhanden sein muß. Die Reduktion soll deshalb in einem luftdicht verschlossenen elektrischen Ofen vorgenommen werden.

Klasse 40a, Nr. 171695, **Compagnie de Réacteur Métallurgique.** Elektrischer Ofen zur Gewinnung von Kupfer aus seinem Erz und zum Garmachen desselben. 5. 7. 03.

Noch nicht im Druck erschienen.

XI. Verbindungen der Schwermetalle.

Klasse 12n, Nr. 162107, **Steigelmann**, Friedrich Reinhardt, **Rhodt.** Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd aus Bleisulfid. 16. 1. 03.

Das Schwefelblei wird lose in muldenartige Träger gefüllt, mit denen es die Anoden bildet. Als Elektrolyt dient schwach (höchstens mit 1 Proz.) angesäuertes Wasser. Das Schwefelmetall wird durch die Wirkung des Stromes in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure übergeführt, ohne daß Schwefelwasserstoff entsteht.

Es ist wenig wahrscheinlich, daß das Schwefelblei bei diesem Verfahren einigermaßen vollständig in Superoxyd umgewandelt wird. Auch dürfte das Produkt sehr unrein sein.

XII. Apparate und Apparatteile.

Klasse 12h, Nr. 159540, **Atkins**, George Jones, **Tottenham.** Elektrolysiervorrichtung. 31. 12. 02.

Die Erfindung besteht in einer Verbesserung der bekannten Elektrolysiervorrichtung, bei der die Anode von einer halbzylindrischen Rinne oder Mulde aus Kohle gebildet wird, die als Behälter für den Elektrolyten dient und in der sich die zylindrische Kathode um ihre Achse dreht. Die Anode *c* (Fig. 118), die in der Regel aus Kohle besteht, soll mit einer Metallplatte *b* zur besseren Zuführung des Stromes hinterlegt werden. Um diese vor Korrosion zu schützen, wird zwischen ihr und der Anode *c* eine Schicht *f* aus fein verteilter, mit Mineralöl getränkter Kohle, Ruß o. dergl. angebracht.

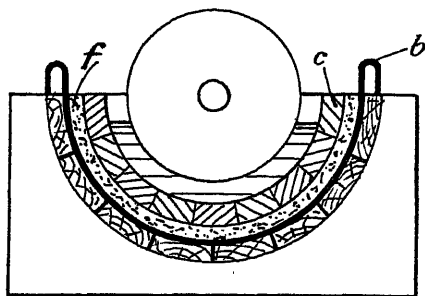



Fig. 118.

Klasse 12h, Nr. 165486, **Kellner**, Dr. Karl, **Wien.** Elektroden für elektrolytische Apparate. 6. 11. 02.

Die Elektroden sind insbesondere für Apparate zur Herstellung von Bleichflüssigkeit bestimmt. Während gewöhnlich senkrechte Elektroden verwendet werden, sind hier Anode und Kathode wagerecht und die Kathode liegt über der Anode. Der Elektrolyt strömt wagerecht über die Kathode hin.

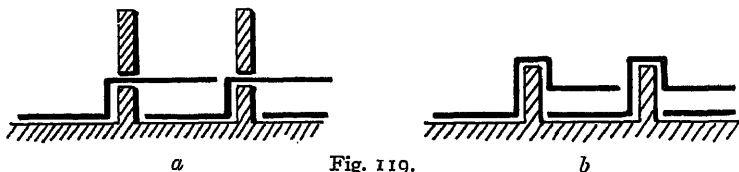



Fig. 119.

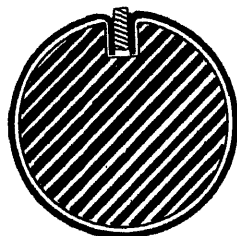
Hierdurch wird erreicht, daß das Hypochlorit sich in einer zwischen den Elektroden liegenden Zone bildet und weder der Oxydation an der Anode noch der Reduktion an der Kathode ausgesetzt ist.

Die Elektroden haben die in Fig. 119 skizzierte Form. Sie gehen mit dem kathodischen Teil durch die Zwischenwände hindurch (*a*) oder sind darüber weggeführt (*b*).

Klasse 12h, Nr. 170175, **Oettel**, Dr. Felix, **Radebeul** b. Dresden. Elektrode, bestehend aus einem der Stromzuleitung dienenden Kohlekern und einer umgelegten Platin- oder Platiniridiumfolie. 13. 4. 05.

Ein Kohlezylinder wird mit Platinfolie umwickelt, deren Enden mittels eines Glasstabes oder dergl. in eine Längsnut der Kohle eingeklemmt werden (Fig. 120).

Fig. 120.

Auf Platten wird die Folie noch weiter dadurch befestigt, daß man zylindrische Löcher bohrt, die Folie kreuzweise einschneidet und die entstehenden Zipfel mittels eines Nagels oder Stiftes aus Glas in das Loch hineinpreßt.

Klasse 12l, Nr. 172403, **Wildermann**, Dr. Meyer, **London.** Rührvorrichtung an elektrolytischen Zellen.

Noch nicht im Druck erschienen.

XIII. Öfen.

Klasse 21h, Nr. 158417, **Société Schneider & Cie.**, **Le Creusot.** Elektrischer Ofen zum Erhitzen und Schmelzen von Materialien durch in diesen erregte Induktionsströme. 8. 9. 03.

Die Anordnung des Ofens ist so getroffen, daß ein selbsttätiger Umlauf des Schmelzgutes stattfinden kann. Zu diesem Zweck ist der engere, kanalartige Teil des Ofens, der von dem Magnetgestell umgeben ist, mit seinen Enden in verschiedener Höhe an den weiteren Teil des Ofens angeschlossen und außerdem geneigt, so daß das stark erhitzte Material durch sein Aufsteigen eine Zirkulation hervorruft. Fig. 121 zeigt die Anordnung schematisch. Man sieht das geneigte Heizrohr, das in *e* und *f* in verschiedener Höhe in den weitern Teil des Ofens mündet. *b* ist das Magnetgestell und *c* die induzierende Wicklung.

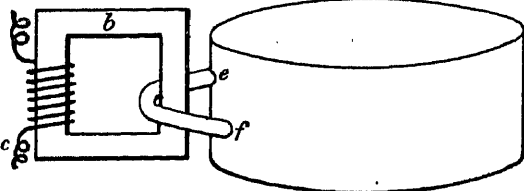



Fig. 121.

Klasse 21h, Nr. 159282, **Acheson**, Edward Goodrich, **Niagara Falls.** Verfahren, bei elektrischen Öfen zum Reduzieren metallischer Verbindungen einen den Glühkern des

elektrischen Ofens vor dem Einfluß der Beschickung schützenden, nicht angreifbaren Carbidüberzug herzustellen. 10. 12. 02.

Der Carbidüberzug (Bor- oder Siliciumcarbid) wird nicht, wie bekannt, in einer besonderen Operation, sondern während des Reduzierprozesses selbst hergestellt, indem der Glühkern des Ofens beim Einbringen der Beschickung mit einer losen Schicht des Carbids oder dem geeigneten carbidbildenden Rohmaterial umgeben wird.

Klasse 21h, Nr. 164802, **Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg,** und **Nernst,** Dr. Walther, **Göttingen.** Elektrischer Heizkörper aus Silicium, Titan, Zirkon oder Thor und einem geeigneten Bindemittel. 23. 12. 03.

Während Silicium für sich allein wenig feuerbeständig ist, sein negativer Temperaturkoeffizient auch nachteilig für die Verwendung von Heizkörpern aus Silicium wirkt, und Titan stark vom Stickstoff der Luft angegriffen wird, ist Titansilicium sehr feuer- und luftbeständig und hat den Vorteil einer positiven Charakteristik.

Die Schmelze wird gepulvert, mit Porzellan, Titanoxyd oder einem anderen Metalloxyd als Bindemittel gemischt und durch Brennen gehärtet. Statt Silicium und Titan können auch Zirkon und Thor verwendet werden.

Vgl. das Zusatzpatent Nr. 166374 (S. 221).

Klasse 21h, Nr. 166160, **Galbraith,** David Ranken Shireff, **Remuera** (Auckland), und **Steuart,** William, **Auckland** (Neuseeland). Verfahren und Einrichtung zur Behandlung von pulverförmigen Erzen und dergl. im elektrischen Ofen. 18. 11. 03.

Das Gut fällt im Ofen regenartig herab und trifft dabei auf isolierende Ablenker (Fig. 122), die im Ofen versetzt angeordnet sind. Auf dem flachen Rücken der Ablenker bleibt es kurze Zeit liegen und wird dabei durch Elektroden, die an den Enden der Ablenker einander gegenüber angebracht sind, fast bis zum Schmelzen erhitzt, worauf es zu beiden Seiten des Ablenkers in zwei seitlichen Strömen weiter und auf den nächsten Ablenker fällt.

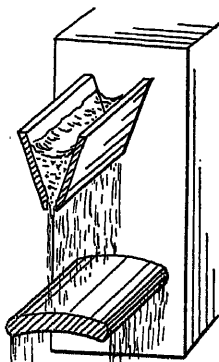



Fig. 122.

Klasse 21h, Nr. 166319, **Heraeus,** W. C., **Hanau a. M.** Elektrisch beheizte Gefäße (Muffeln, Tiegel u. dergl.) mit auf die Wandungen aufgekittetem Heizwiderstand. 12. 8. 04.

Der Heizwiderstand besteht aus Streifen von Drahtnetz (Platin), die spiralförmig um die Muffel o. dgl. gewickelt werden. Der Vorteil gegenüber Heizwiderständen aus einzelnen oder parallel geschalteten Drähten soll der sein, daß der Strom, wenn ein Draht schadhaft wird oder eine schwache Stelle hat, durch die Querdrähte abgeleitet wird. Auch soll die Wärme durch das Netz besser über die Oberfläche des zu heizenden Gefäßes verteilt werden.

Klasse 21h, Nr. 166373, **Mehner**, Dr. Hermann, **Friedenau** b. Berlin. Verfahren zur elektrischen Beheizung von Öfen für chemische und metallurgische Zwecke. 15. 1. 04.

Den Heizwiderstand bildet ein senkrecht im zentralen Teil des Ofens herabfließender Schlackenstrom. Die Beschickung wird von oben in einem Ringe um den Schlackenstrom herum zugeführt. Es empfiehlt sich, die Grundfläche des Ofens größer als den oberen Querschnitt zu nehmen, damit der sich ausbreitende Schlackenstrom immer weit genug von den Ofenwänden entfernt bleibt. Durch diese Art der Erhitzung bleiben die Ofenwände verhältnismäßig kühl und werden wenig angegriffen.

Man kann dem Schlackenstrom auch eine Reagenz, z. B. Alkali, wenn Cyanide aus Luftstickstoff erzeugt werden sollen, zusetzen.

Klasse 21h, Nr. 166374, **Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg**, und **Nernst**, Dr. Walther, **Göttingen**. Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von elektrischen Heizkörpern aus Legierungen von Silicium, Titan, Zirkon oder Thor (Zusatz z. Pat. Nr. 164802). 23. 1. 04.

Nach dem Hauptpatent wird die stromleitende Substanz gepulvert und dann mit dem Bindemittel gemischt. Statt dessen kann auch das Bindemittel von vornherein zugesetzt und mit verschmolzen werden. Aus dem entstandenen Schmelzfluß werden die Heizkörper geformt; das Gemisch kann aber auch vor dem Erhitzen in geeignete Form gebracht werden.

Klasse 21h, Nr. 166562, **Société anonyme de Métallurgie Electro-Thermique, Paris.** Verfahren und Einrichtung zur Zuführung von Schmelzgut in elektrischen Strahlungsöfen mit geschlossenem Schmelzraum. 9. 3. 04.

Das Schmelzgut wird in bekannter Weise in schrägen Kanälen zugeführt, jedoch in so dünner Schicht, daß es schon von der Gicht

an auf seinem ganzen Wege von den Wärmestrahlen des im Schmelzofen angeordneten Flammenbogens getroffen und vorgewärmt wird. Fig. 123 zeigt schematisch die Anordnung des Schmelzofens *A*, der Kanäle *e* und der Elektroden *i*.

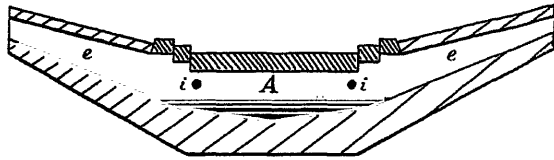



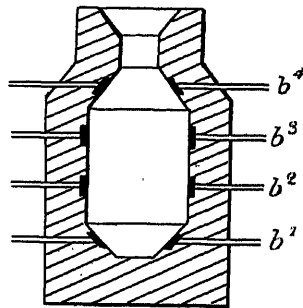
Fig. 123.

Klasse 21h, Nr. 168644, **Heraeus**, W. C., **Hanau a. M.** Einrichtung zur Sicherung der Heizwiderstände elektrischer Öfen, wie Muffeln u. dergl., gegen schädliche Strombelastung. 23. 2. 05.

Vor den Heizwiderstand wird ein sogenannter Schaudraht geschaltet, der außer durch den Strom durch die Wärmeschutzmasse des Ofens, in die er eingelassen ist, erhitzt wird. Der Draht wird so eingebaut, daß er immer eben beginnende Rotglut zeigt, wenn diejenige Stromstärke benutzt wird, die der jeweiligen Temperatur des Ofens angemessen ist.

Klasse 21h, Nr. 168856, **Kryptol-Gesellschaft m. b. H., Berlin.** Betriebsverfahren für elektrische Öfen mit mehreren in verschiedenen Höhenlagen eingebauten und mit der vom elektrischen Strom zu durchfließenden Beschickung in leitender Verbindung stehenden Kontaktstücken. 1. 3. 03.

Fig. 124.

Das Verfahren beruht darauf, daß durch Herstellung der entsprechenden elektrischen Verbindungen beliebig starke Schichten der Beschickung als Heizwiderstand in den Stromkreis eingeschaltet werden. Man kann z. B. (s. die schematische Fig. 124) den Kontakt b^3 mit dem einen, die beiden Kontakte b^1 und b^4 mit dem andern Pol der Stromquelle verbinden, so daß der Strom die Schichten zwischen b^3 und b^4 einerseits und b^3 und b^1 andererseits durchfließt.

Klasse 21h, Nr. 169201, **Keller**, Charles Albert, **Paris.** Elektrischer Schmelzofen, bei welchem die ungleichpoligen Elektroden in verschiedenen Räumen angeordnet sind, die unten durch einen Kanal in Verbindung stehen. 7. 11. 03.

Bei den bekannten Öfen dieser Art ragt die trennende Wand in das Schmelzbad hinein, wird also im Betrieb stark erhitzt und leitend. Um dies zu vermeiden, soll die Zwischenwand nicht bis in das Bad reichen; außerdem soll die Wand doppelt sein und eine Luftschicht einschließen. Der Strom geht dann sicher ungeteilt nur durch die Schmelze.

Klasse 21h, Nr. 170304, **Girod**, Paul, **Albertville.** Widerstandsmasse für elektrische Öfen. 12. 7. 04.

Die Masse ist für Öfen bestimmt, bei denen ein Tiegel in leitende Masse eingesetzt wird, der der Strom durch besondere Elektroden zugeführt wird; sie besteht aus gepulvertem oder gekörntem Ferrosilicium, dem eventuell Graphit zugesetzt wird. Für kleine Öfen kann der Widerstand aus einem einzigen gegossenen Stück Ferrosilicium bestehen.

Das Ferrosilicium kann im elektrischen Ofen mit 5 bis 90 Proz. Silicium hergestellt werden, je nach dem gewünschten spezifischen Widerstand.

Klasse 21h, Nr. 170645, **Bronn**, Israel Jegor, **Wilmersdorf** b. Berlin. Elektrisch heizbare Vorrichtung zum Erhitzen, Konzentrieren, Destillieren und Überhitzen von Flüssigkeiten und Gasen unter Verwendung kleinstückiger Widerstandsmasse. 21. 5. 04.

Die Heizkörper sind so geschaltet, daß die Stromdichte, also auch die Heizwirkung, in der Richtung des Flüssigkeits- oder Gasstromes zunimmt. Wenn der Heizkörper ein Ring ist, so ist die Stromdichte nach dem Mittelpunkt hin wegen der kürzeren Peripherie des inneren Teils des Ringes größer als im äußeren Teil, und die gewünschte Bedingung ist erfüllt, wenn die Flüssigkeit oder das Gas radial nach dem Mittelpunkt zu strömt. Dies ist die einfachste Ausführungsform; bei einer anderen bildet der Heizkörper konzentrische Ringe, die nach innen zu immer stärker erhitzt werden, und die Flüssigkeit fließt von der äußeren Peripherie durch die zwischen den Ringen gebildeten Kanäle nach dem Mittelpunkt.

Klasse 21h, Nr. 171955, **Bourgeois**, Jean Frédéric, **Genf.** Kühlvorrichtung für die Elektrodenfassungen elektrischer Öfen. 26. 8. 04.

Noch nicht im Druck erschienen.

Klasse 21h, Nr. 172167, **Taylor**, Edward Randolph, **Penn-Yan** (V. St. A.). Verfahren zur Temperaturregelung bei elektrischen

Öfen zur Erzeugung von Stoffen, zu deren Herstellung die Beschickung zum Teil aus Kohle besteht. 10. 12. 01.

Noch nicht im Druck erschienen.

Klasse 21h, Nr. 172188, **Kryptol-Gesellschaft m. b. H., Berlin.** Elektrisch geheizter Verbrennungsofen für chemische Zwecke. 31. 5. 03.

Noch nicht im Druck erschienen.

XIV. Verschiedenes.

Klasse 12i, Nr. 160101, **The Acheson Company, Niagara Falls.** Verfahren zur Darstellung Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff enthaltender Verbindungen. 21. 2. 03.

Bei der Reduktion von Kieselsäure mit einem Überschuß von Kohle entsteht bekanntlich Siliciumcarbid (Carborundum), während bei einem Überschuß der Kieselsäure nach den bisher bekannten Verfahren (vgl. Patente Nr. 108817, 112800, S. 166) Silicium erhalten wird. Nach dem vorliegenden Verfahren erhält man dagegen sauerstoffhaltige Verbindungen $SiCO$ oder Si_2C_2O, wenn man eine zur Überführung der Kieselsäure in Siliciumcarbid unzureichende Menge Kohle anwendet und gleichzeitig die Temperatur in mäßigen Grenzen hält. Z. B. werden $66^2/_3$ Gewichtsteile Kieselerde mit $33^1/_3$ Gewichtsteilen gepulverter Kohle vermischt und in einem elektrischen Ofen bestimmter Größe mit bestimmten Energiemengen erhitzt.

Das Produkt läßt sich zu Öfenfuttern, Tiegeln u. dergl. verarbeiten, die von großer Feuerbeständigkeit sind, sich gegen saure und basische Schlacken indifferent verhalten und in geschmolzenem Eisen unlöslich sind. Die Körper widerstehen auch Alkalilaugen und Säuren und werden nur von Flußsäure angegriffen.

Klasse 12i, Nr. 162629, **Taylor,** Edward Randolph, **Penn Yan** (New York). Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff (Zusatz zum Patent Nr. 150826). 6. 8. 02.

Statt der festen Elektroden des Ofens nach dem Hauptpatent sollen als Elektroden Ströme von leitendem Material verwendet werden, die in zwei einander gegenüberliegenden Kanälen geführt werden. Das Material rutscht in diesen Kanälen beständig nach, so daß sich die Elektroden selbst erneuern, und gelangt nach dem Boden des Ofens, wo sich die heißeste Zone befindet. Hier wird infolgedessen die sich ansammelnde Asche geschmolzen und kann von Zeit zu Zeit ohne Unterbrechung des Betriebes abgelassen werden.

II. Teil. Organische Elektrochemie.

Klasse 12o, Nr. 163842, **Kinzlberger & Co., Prag.** Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure, deren Estern und des Glyoxylsäureamids, sowie von Phenylglycin und dessen Derivaten aus Oxalsäure und deren Derivaten durch elektrolytische Reduktion. — Vom 10. Sept 1903 ab.

Bisher war kein technisch brauchbares Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure bekannt; das vorliegende Verfahren ermöglicht es, ausgehend von der billigen Oxalsäure, durch elektrolytische Reduktion unter bestimmten Bedingungen Glyoxylsäure technisch vorteilhaft zu gewinnen. Folgende Arbeitsbedingungen müssen eingehalten werden: 1. Verwendung von Bleielektroden und Diaphragmen; 2. Verwendung von Schwefelsäure von 2 bis 90 Proz. Schwefelsäuremonohydratgehalt als Elektrolytflüssigkeit und 3. Durchführung des elektrolytischen Prozesses bei niedrigen bezw. mäßigen Temperaturen. Unter diesen Bedingungen gelingt die Reduktion der Oxalsäure, ihrer Ester und des Amids in die entsprechenden Glyoxylverbindungen mit guten Ausbeuten; aus Oxanilsäure und deren Derivaten kann man auf demselben Wege Phenylglycin und dessen Derivate gewinnen. Die Stromdichte kann zwischen 2 bis 10 Amp./qdm schwanken; die günstigste Temperatur ist 15 Grad. Z. B. werden 10 g Oxalsäure in 100 g $2^1/_2$prozentiger Schwefelsäure gelöst und mit 3 Amp. an einer Bleikathode von 1 qdm mit 5,2 Volt in 2 Stunden reduziert. Durch Titration mit Phenylhydrazin wird der Gang der Reduktion verfolgt; die erhaltene Glyoxylsäurelösung wird mit Baryt von Schwefelsäure befreit und enthält außer Spuren von Glykolsäure keine Verunreinigungen.

Klasse 12o, Nr. 166181, **Mettler,** Dr. Carl, **München.** Verfahren zur Darstellung aromatischer Alkohole und deren Äther durch Reduktion aromatischer Ester. — Vom 16. Juli 1904 ab.

Wenn man entsprechend den Vorschriften der Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 33 (1900), Seite 2210, und der Zeitschrift f. Elektrochemie 8, Seite 783 die Ester aromatischer Karbonsäuren an Elektroden mit hoher kathodischer Überspannung reduziert, so erhält man ein Gemisch des zur angewendeten Karbonsäure gehörigen Alkohols und seines Äthyläthers, wenn man vom Äthylester ausgegangen ist. Auch auf kernsubstituierte Karbonsäuren läßt sich das Verfahren mit gutem Erfolge anwenden, z. B. auf Chlor-, Brom- und Methoxykarbonsäuren. Je nach der Alkoholkomponente des angewendeten Esters ist das Mengenverhältnis des gebildeten Alkohols

und des zugehörigen Äthers verschieden: Benzoësäuremethylester gibt 2 Teile Alkohol und 1 Teil Äther, Benzoësäureäthylester gibt 1 Teil Alkohol, 2 Teile Äther. Beispiel: 300 g Benzoësäureäthylester, 350 g konz. Schwefelsäure, 600 g Sprit von 96 Proz., 100 g Wasser werden an einer nach Tafel (Ber. 33, Seite 2215) präparierten Bleielektrode mit 7 Amp. auf 1 qdm bei 20 bis 30 Grad C. reduziert; der Anodenraum ist durch ein Diaphragma abgetrennt. Nach Beendigung der Reduktion wird alkalisch gemacht und der entstandene Benzylalkohol vom Benzyläther durch Destillation getrennt.

Klasse 12p, Nr. 166267, **Merck, E., Darmstadt.** Verfahren zur Darstellung von 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidinen (Zusatz zum Patent Nr. 161493). — Vom 7. März 1905 ab.

Im Hauptpatent war gezeigt worden, daß man die 4-Amino-5-isonitroso-2,6-dioxypyrimidine durch Metalle zu den entsprechenden Diaminodioxypyrimidinen reduzieren kann. Hier wird für diese Reaktion eine elektrolytische Reduktion empfohlen. Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Isolierung der entstehenden Base durch Zusatz von Ammoniak sehr bequem bewirkt werden kann. Stromdichte und Säuregehalt des Elektrolyten können in weiten Grenzen schwanken. Man löst z. B. 1 kg 3-Methyl-4-amino-5isonitroso-2,6-dioxypyrimidin in 20 kg 60prozentiger Schwefelsäure und reduziert im Kathodenraum mit 3 Amp./qdm bei Verwendung einer Bleikathode. Nach Durchgang der genügenden Strommenge kann man die Diaminobase durch Fällen mit Ammoniak im Zustande großer Reinheit erhalten.

Klasse 12q, Nr. 167053, **Merck, E., Darmstadt.** Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzhydrylaminen. — Vom 9. Januar 1904 ab.

Es war bisher nicht möglich, die Aminobenzophenone und vor allem die p-Derivate in Aminobenzhydrylamine überzuführen; es hat sich gezeigt, daß diese Reduktion sowohl mit Natrium, als auch mit Natriumamalgam und auf elektrolytischem Wege ausgeführt werden kann. Dabei wird verfahren, wie folgt: Im Kathodenraume einer elektrolytischen Zelle wird eine Lösung von 8 kg Schwefelsäure, 7 kg Wasser und 1,5 kg p-Dimethylaminobenzophenonoxim an einer Bleikathode von 50 qdm mit einem Strome von 225 Amp. reduziert. Es ist zwar nicht nötig, aber empfehlenswert, die Lösung während der Elektrolyse zu rühren. Nach Beendigung der Reduktion wird das unveränderte Hydrazon mit Äther ausgeschüttelt, dann die Lösung alkalisch gemacht und wieder extrahiert; aus der so erhaltenen Äther-

lösung wird nach entsprechender Konzentrierung durch Fällen mit Gasolin das Reaktionsprodukt abgeschieden.

Klasse 12o, Nr. 167637, **Boehringer**, C. F., und Söhne, **Waldhof** bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Aminoguanidin aus Nitroguanidin. — Vom 17. August 1904 ab.

Die Reduktion des Nitroguanidins zum Aminoguanidin, die bisher mit Zinkstaub und Essigsäure (vgl. Patentschrift Nr. 59241) ausgeführt wurde, kann mit guten Ausbeuten auch elektrolytisch durchgeführt werden, aber nur an Zinnelektroden; bei Platin- oder Zinkelektroden sind die Ausbeuten unbefriedigend. Während aber sonst bei Reduktionen an Zinnelektroden (vgl. Patentschrift Nr. 116942) die Anwesenheit erheblicher Säuremengen geradezu notwendig ist, zeigte sich beim Nitroguanidin, daß die Reduktion nur in nahezu neutraler Lösung mit annehmbarer Ausbeute verläuft. Die Zinnelektrode muß aufgerauht und mit Zinnschwamm bedeckt sein, um eine gute Ausbeute zu gewährleisten; die Temperatur des Bades soll etwa 8 bis 10 Grad C. betragen, die Stromdichte 2 bis 8 Amp./qdm. Im Beispiel werden im Kathodenraum 1,04 kg Nitroguanidin mittels eines Rührers in 34 Litern mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wassers gut gemischt; es wird im Verlauf der Elektrolyse nur so viel Schwefelsäure zugefügt, als nötig ist, um das entstehende Amin zu binden. Die Stromdichte beträgt 2,5 Amp./qdm. Nach beendigter Elektrolyse kann das Aminoguanidin in einer Ausbeute von etwa 81 Proz. gewonnen werden.

Klasse 12o, Nr. 168273, **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.** Verfahren zur elektrolytischen Reduktion organischer Substanzen in saurer Lösung. — Vom 30. April 1903 ab.

Titanoverbindungen haben ein sehr hohes Reduktionsvermögen, sind aber wegen ihres hohen Preises für die Technik kaum anwendbar. Es wurde nun gefunden, daß man die starke Reduktionswirkung der Titanoverbindungen mit sehr wenig Material hervorbringen kann, wenn man bei elektrolytischen Reduktionen organischer Körper dem Elektrolyten einen geringen Zusatz von Titansalzen gibt. Diese wirken dann als Überträger des Wasserstoffes an die organischen Substanzen; es ist in den meisten Fällen möglich, die Reduktion ohne Diaphragma durchzuführen, da die reduzierende Wirkung der Titanoverbindungen auf die organischen Körper so schnell erfolgt, daß eine erhebliche Konzentration von Titanosalz nicht auftritt. Organische Lösungsmittel sind meist entbehrlich. Beispiel: In einem ausgebleiten Gefäß wird bei etwa 68 Grad C. Azobenzol mit einer

schwefelsauren Lösung von Natriumtitansulfat gut gerührt und mit einer Stromdichte von 3 bis 4 Amp./qdm bei 3 bis 4 Volt Spannung elektrolysiert; es scheidet sich sofort Benzidinsulfat aus, das nach Beendigung der Reduktion abfiltriert werden kann.

Patente, die Ende Mai 1906 noch in Kraft waren, nebst den Inhabern, falls diese seit der Erteilung gewechselt haben.

(Die Klassennummer ist in kleinen Ziffern unmittelbar der Patentnummer angehängt.)

67083 40, 68990 40, 70007 75, 73224 75, 73964 75,
76047 75, The General Electrolytic Parent Company, Limited in Farnworth in Widnesz, City of Lancaster,
77064 75, 78732 75, 79258 75, 79406 22, 80212 75, 80663 75, 82390 40,
83110 12, Deutsche Oxhydric-Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf,
83298 12, Naamloze Vennootschap „Hudor“ Maatschappij tot Zuiveren van drinkwater, Amsterdam,
83299 12, dieselbe Inhaberin,
83527 75, The General Electrolytic Parent Company, Limited in Farnworth in Widnesz, City of Lancaster,
83535 75, 85021 12,
85154 75, The General Electrolytic Parent Company, Limited in Farnworth in Widnesz, City of Lancaster,
85360 75, 85390 22,
86226 40, Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld,
86567 75,
88001 75, The General Electrolytic Parent Company, Limited in Farnworth in Widnesz, City of Lancaster,
88230 75, 88443 40, 90276 40, 90308 12, 90511 40,
91513 40, Anna Höpfner, Berlin, Neue Winterfeldstr. 22,
91707 12, Carl Luckow sen., Köln a. Rh., Pfälzerstr. 37,
92612 75, Berliner Handelsgesellschaft, Berlin,
92800 22, 92998 22,
94508 40, Société Anonyme de Métallurgie Electro-Thermique, Paris,
96400 12, Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.,
96672 40,
99121 12, Carl Luckow, Köln a. Rh., Pfälzerstr. 37,
99234 40,
99684 12, Ozon Maatschappij Systeem A. Vosmaer, s'Gravenhage
99880 75, 100560 75,
101296 75, Elektrizitäts-Gesellschaft Haas & Stahl, Aue i. S.,

101 757 40, 102 629 12, 102 646 40, 103 644 12,
103 659 12, Naamloze Vennootschap „Hudor“ Maatschappij tot Zuiveren van drinkwater, Amsterdam,
103 860 12, 104 442 75, 104 664 12,
104 747 12, Ozon Maatschappij Systeem A. Vosmaer, s'Gravenhage,
104 900 12, 104 955 40,
106 226 12, Deutsche Oxhydric-Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf,
106 514 12, Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M.,
106 711 12,
107 917 12, Kommanditgesellschaft i. F. „Salzbergwerk Neu-Staßfurt und Teilnehmer“, Zscherndorf b. Bitterfeld,
108 376 12, 110 403 40,
111 131 12, Maschinenfabrik Örlikon, Örlikon b. Zürich,
113 055 12i, 113 719 12o, 114 391 12h,
114 739 12i, Elektrizitäts-Gesellschaft Haas & Stahl, Aue i. S.,
115 015 40a, 115 517 12p, 116 411 12l, 116 942 12q, 117 007 12q, 117 920 12i, 118 607 12p, 118 676 40a, 120 173 12i,
120 688 12i, Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M.,
121 525 12i, 121 835 12q, 122 266 12i, 123 692 12i, 123 813 12q,
124 509 12b, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.,
124 788 21h, Société Anonyme de Métallurgie Electro-Thermique, Paris,
125 695 12h, Ozon Maatschappij Systeem A. Vosmaer, s'Gravenhage,
126 606 21h, Metallurgische Patentaktiebolaget, Stockholm,
126 839 40a, 126 949 40a, 127 089 21h,
127 340 21h, Société Anonyme de Métallurgie Electro-Thermique, Paris,
127 700 21h, dieselbe Inhaberin,
128 486 40a, 128 855 12p, 129 324 12m, 129 825 12i,
130 345 12h, Elektrizitäts-Gesellschaft Haas & Stahl, Aue i. S.,
130 742 12q, 131 404 12q, 132 588 12h, 133 457 12k, 133 495 40a, 134 356 18c, 134 734 40a, 134 929 12i, 134 975 12i, 135 553 12m, 136 273 12h, 136 678 12i, 137 050 40a, 137 697 12k, 138 537 12h, 139 306 18b, 139 389 12l, 139 567 12p,
139 661 12h, A. Wünsche, Charlottenburg, und R. Sauerbrey, Staßfurt,
139 904 21h, Elektrostahl-Gesellschaft m. b. H., Essen-Remscheid-Hasten,
140 274 12h, A. Wünsche, Charlottenburg, und R. Sauerbrey, Staßfurt,
140 318 12o, 140 838 21h,
141 187 12l, Salzbergwerk Neu-Staßfurt zu Neu-Staßfurt,
141 346 12q, 141 372 12i, 141 512 18a, 141 535 12q, 141 724 12i,

142 245 12l, Salzbergwerk Neu-Staßfurt und Teilnehmer, Zscherndorf b. Bitterfeld,
142 830 21h, Elektrostahl-Gesellschaft m. b. H., Remscheid-Hasten.
143 197 12q, 143 251 12m, 143 347 12i, 143 506 18a, 144 156 21h, 144 282 40a, 144 392 12l, 144 667 40a, 144 777 40b, 145 368 12n, 145 602 12p, 145 879 12i, 146 101 12h, 146 716 12q, 146 945 12h, 147 228 12q, 147 326 18a, 147 582 21h, 148 044 12l,
148 129 21h, Société Anonyme Métallurgique „Procédés de Laval“, Brüssel,
148 253 18b,
148 439 40c, Société Anonyme Métallurgique „Procédés de Laval“, Brüssel,
148 457 21h,
148 706 18b, Aluminium-Industrie-Akt.-Ges., Neuhausen (Schweiz),
148 627 40a, 149 034 21h, 149 035 21h, 149 160 40a, 149 514 40a, 149 558 40a, 149 594 12k, 149 983 22e,
150 800 12q, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin,
150 826 12i, 150 878 12k, 150 980 12i, 151 129 12i, 151 964 40a, 152 063 12o,
152 805 12h, Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin,
153 036 12h, Deutsche Oxhydric-Gesellschaft m. b. H., Berlin,
153 295 21h, 153 619 40c, 153 731 40c, 153 738 12h, 153 859 12i,
154 086 12q, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin,
154 653 12h,
154 691 40a, Zirkon-Glühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co., Berlin,
155 433 40c, 155 548 40a, 155 805 12i, 156 087 12n, 156 196 12h, 156 197 12h, 156 354 12n, 156 531 12i, 157 043 12i, 157 122 12h, 157 287 12k,
157 474 12i, Socièta Industriale Garuti & Pompili, Tivoli (Italien),
157 603 40c, Société Anonyme Métallurgique „Procédés de Laval“, Brüssel,
157 629 12h, 158 417 21h, 158 545 40c, 158 574 40c, 158 968 12l, 159 282 21h, 159 540 12h, 159 747 12i, 160 046 40c, 160 090 12h, 160 101 12i, 160 540 40c, 160 750 12h, 162 107 12n, 162 361 12h, 162 535 40c, 162 629 12i, 162 785 40c, 162 911 12i, 163 412 40c, 163 413 40c, 163 448 40c, 163 541 12m, 163 813 12n, 163 842 12o, 164 720 12h, 164 802 21h, 164 881 12m, 165 486 12h, 165 487 12l, 166 181 12o, 166 267 12p, 166 319 21h, 166 373 21h, 166 374 21h, 166 562 21h, 167 053 12q, 167 637 12o, 168 273 12o, 168 601 12h, 168 644 21h, 168 648 40c, 169 201 21h, 169 208 40c, 169 293 12l, 170 175 12h, 170 304 21h, 170 311 12i, 170 585 12h, 170 645 21h, 171 695 40a, 171 955 21h, 172 167 21h, 172 188 21h, 172 403 12l.